

29.08.00

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

REC'D 12 SEP 2000

WIPO

PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application:

2000年 7月 7日

JP 00/05229

出 願 番 号
Application Number:

特願2000-206304

E KU

出 願 人
Applicant (s):

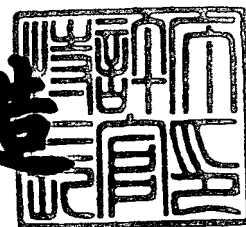
住友化学工業株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 7月28日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2000-3060151

【書類名】 特許願

【整理番号】 P151724

【提出日】 平成12年 7月 7日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B01J 37/00

C01B 7/04

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市北原 6 住友化学工業株式会社内

【氏名】 濱松 浩

【発明者】

【住所又は居所】 千葉縣市原市姉崎海岸 5 の 1 住友化学工業株式会社内

【氏名】 関 航平

【発明者】

【住所又は居所】 千葉縣市原市姉崎海岸 5 の 1 住友化学工業株式会社内

【氏名】 日比 卓男

【特許出願人】

【識別番号】 000002093

【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100093285

【弁理士】

【氏名又は名称】 久保山 隆

【電話番号】 06-6220-3404

【選任した代理人】

【識別番号】 100094477

【弁理士】

【氏名又は名称】 神野 直美

【電話番号】 06-6220-3404

【選任した代理人】

【識別番号】 100113000

【弁理士】

【氏名又は名称】 中山 亨

【電話番号】 06-6220-3404

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 平成11年特許願第222293号

【出願日】 平成11年 8月 5日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010238

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9903380

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 担持酸化ルテニウム触媒の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 担持酸化ルテニウム触媒が下記の工程を含む調製方法により調製された触媒である、担持酸化ルテニウム触媒の製造方法。

ルテニウム化合物担持工程：ルテニウム化合物を触媒担体に担持する工程

焼成工程：ルテニウム化合物担持工程で得られたものを、200℃以上の温度で、酸化性ガス中、不活性ガス中又は還元性ガス中で焼成する工程

ヒドラジン処理工程：焼成工程で得られたものをヒドラジンとアルカリの混合溶液で処理する工程

酸化工程：ヒドラジン処理工程で得られたものを酸化する工程

【請求項 2】 ルテニウム化合物を触媒担体に担持後、ルテニウム化合物を担体に担持したそのものを、酸化性ガス中、不活性ガス中又は還元性ガス中で焼成して、担持酸化ルテニウム触媒を製造する方法であって、製造された該触媒および該触媒を下記に示す 50 時間反応テスト後に取り出した触媒についてそれぞれ、下記の広域 X 線吸収微細構造解析 (EXAFS) 法で測定して得られたピーク強度比率の値を A (b)、B (b) とし、下記式 (1) を充足する触媒である、担持酸化ルテニウム触媒の製造方法。

広域 X 線吸収微細構造解析 (EXAFS) 法：触媒 b を X 線吸収微細構造解析 (EXAFS) 法で測定する。その際に X 線吸収スペクトルから求められる R u - K 吸収端の広域 X 線吸収微細構造 (EXAFS) スペクトルをフーリエ変換して得られた動径分布関数において 0.32 nm 付近のピーク強度から求められる二酸化ルテニウム中のルテニウム原子の第二近接のルテニウム原子数に対応するスペクトルのピーク強度を分子とし、粒子径 10 nm 以上の二酸化ルテニウムの場合のピーク強度を分母とし、ピーク強度比率を求める。

【数 1】

$$1 \leq B(b) / A(b) \leq 1.45 \quad (1)$$

ただし $A(b) \leq 0.8$

A (b) : 製造された該触媒 b について EXAFS 法によって求めたピーク強

度比率。

B (b) : 製造された該触媒を下記に示す 50 時間反応テスト後に取り出した触媒 b について EXAFS 法によって求めたピーク強度比率。以下に 50 時間反応テストの方法を示す。すなわち、担持酸化ルテニウム触媒 a および b を反応管の入口からを順に充填する。このとき、触媒 a および b の充填比率は質量比で 1 : 10 とする。次に、常圧下において、触媒の単位質量当り、1 時間に塩化水素ガスを $0.185 \sim 0.197 \text{ mol/g-cat} \cdot \text{h}$ 流通させ、同時に、酸素ガスを $0.092 \sim 0.098 \text{ mol/g-cat} \cdot \text{h}$ 流通させ、触媒 b のホットスポットを $360 \pm 1^\circ\text{C}$ に保ちながら 50 時間、反応を行う。反応後、触媒 b について EXAFS 法によって求めたピーク強度比率。ここで、触媒 a は、塩化水素を酸素によって酸化して塩素を生成する反応において、塩化水素と酸素のモル比を 1 として、 300°C で行う試験における単位触媒質量当たりの塩素の生成活性が、 $2 \times 10^{-4} \sim 3 \times 10^{-4} \text{ mol/min} \cdot \text{g-触媒}$ である担持酸化ルテニウム触媒である。また触媒 b は本発明によって製造される担持酸化ルテニウム触媒である。

【請求項 3】触媒が、担体にルチル結晶形を含有する酸化チタンを用いた触媒である請求項 1 または請求項 2 記載の製造方法。

【請求項 4】担持酸化ルテニウム触媒が下記の工程を含み、ヒドラジン処理工程を含まない調製方法により調製された触媒である、担持酸化ルテニウム触媒の製造方法。

ルテニウム化合物担持工程：ルテニウム化合物をルチル結晶形を含有する酸化チタン担体に担持する工程

焼成工程：ルテニウム化合物担持工程で得られたものを、 200°C 以上 600°C 以下の温度範囲を用いることを特徴とし、酸化性ガス中、不活性ガス中又は還元性ガス中で焼成する工程

【請求項 5】担持酸化ルテニウム触媒が下記の工程を含み、ヒドラジン処理工程を含まない調製方法により調製された触媒であって、製造された該触媒および該触媒を下記に示す 50 時間反応テスト後に取り出した触媒についてそれぞれ、下記の触媒活性試験方法で測定して得られた値を C (b)、D (b) とし、下

記式(2)を充足する触媒である、請求項4記載の製造方法。

ルテニウム化合物担持工程：ルテニウム化合物をルチル結晶形を含有する酸化チタン担体に担持する工程

焼成工程：ルテニウム化合物担持工程で得られたものを、200℃以上600℃以下の温度範囲を用いることを特徴とし、酸化性ガス中、不活性ガス中又は還元性ガス中で焼成する工程

触媒活性試験方法：触媒2.3～2.5gを2mm球の市販の α -アルミナ担体10～20gとよく混合することにより触媒を希釈して石英製反応管（内径12mm）に充填し、塩化水素ガスを190～210ml/min、酸素ガスを190～210ml/min（いずれも0℃、1気圧換算）常圧下に供給する。石英反応管を電気炉で加熱し、内温（ホットスポット）を300±1℃とする。反応開始2.0±1.0時間後の時点で、反応管出口のガスを30質量%ヨウ化カリウム水溶液に流通させることによりサンプリングを行い、ヨウ素滴定法及び中和滴定法によりそれぞれ塩素の生成量及び未反応塩化水素量を測定する。次の式で求められた単位触媒質量当りの塩素生成活性を触媒活性とする。

単位触媒質量当りの塩素生成活性 (mol/min・g-触媒) = 単位時間当りの出口塩素生成量 (mol/min) / 触媒質量 (g)

【数2】

$$0.79 \leq D(b) / C(b) \leq 1 \quad (2)$$

$$\text{ただし } 3.0 \times 10^{-4} \text{ mol/min} \cdot \text{g-触媒} \leq C(b)$$

C(b)：触媒bについて触媒活性試験方法によって求めた触媒活性。

D(b)：以下に50時間反応テストの方法を示す。すなわち、担持酸化ルテニウム触媒aおよびbを反応管の入口からを順に充填する。このとき、触媒aおよびbの充填比率は質量比で1：10とする。次に、常圧下において、触媒の単位質量当り、1時間に塩化水素ガスを0.185～0.197mol/g-cat・h流通させ、同時に、酸素ガスを0.092～0.098mol/g-cat・h流通させ、触媒bのホットスポットを360±1℃に保ちながら50時間、反応を行う。D(b)は、反応後、触媒bについて触媒活性試験方法によって求めた触媒活性。ここで、触媒aは、塩化水素を酸素によって酸化して塩素を

生成する反応において、塩化水素と酸素のモル比を1として、300℃で行う試験における単位触媒質量当たりの塩素の生成活性が、 $2 \times 10^{-4} \sim 3 \times 10^{-4} \text{ mol/min} \cdot \text{g}$ -触媒である担持酸化ルテニウム触媒である。また触媒bは本発明によって製造される担持酸化ルテニウム触媒である。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、塩化水素を酸素によって酸化する塩素の製造等において用いる担持酸化ルテニウム触媒の製造方法に関する。更に詳しくは、本発明は、担持酸化ルテニウム触媒の製造方法であって、活性の高い触媒を製造できる方法であり、より少量の触媒でより低い反応温度で目的物質を製造できる活性の高い、また反応中にシンタリングの少ない、かつ、調製工程が簡便であり、触媒活性低下の少ない触媒の製造が可能な担持酸化ルテニウム触媒の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

担持酸化ルテニウム触媒の製造方法について説明するが、酸化ルテニウム触媒は塩化水素の酸化反応による塩素の製造法の触媒として有用であり、塩化ルテニウムを加水分解し、酸化し、焼成して得られることが知られている。たとえば、特開平9-67103号公報ではルテニウム化合物をアルカリ金属水酸化物で加水分解した後、水酸化チタンに担持し空気焼成することによって酸化チタンに担持した酸化ルテニウム触媒が得られることが記載されている。

また、本発明者らは、担持金属ルテニウム触媒を酸化することによって担持酸化ルテニウム触媒が得られることを見いだしている。

担持金属ルテニウム触媒としては、たとえば、塩化ルテニウムを担体に担持して乾燥した後、水素気流中で加熱して担持金属ルテニウム触媒を調製する方法が知られている。しかし、塩化ルテニウムを水素で還元した場合は、ルテニウムのシンタリングが生じるので、水素還元触媒を酸化して調製した担持酸化ルテニウム触媒は活性が低いという問題点があった。

【0003】

工業的には触媒の活性が高いことと、触媒に含有される単位ルテニウム質量あたりの活性が高いことの両方が要求される。触媒に含有される単位ルテニウム質量あたりの活性が高いことによって、触媒に含有されるルテニウムの量を少なくできるのでコスト的には有利になる。一般的には、活性の高い触媒を用い、より低温で反応を行うことによってより有利な反応条件を選ぶことができる。また、触媒の安定性の面でもより低温で反応を行うことが好ましい。さらに、工業的には触媒活性の低下が起こりにくい触媒が望まれる。触媒活性の経時変化を測定したときに、より低下率の少ない触媒が好ましい。つまり、寿命の長い触媒が要求される。

【0004】

従来は担体に担持したルテニウム化合物、特にハロゲン化ルテニウムをヒドラジンのアルカリ溶液で処理することによって活性の高い触媒を製造することができたが、担体に担持したルテニウム化合物、特にハロゲン化ルテニウムをヒドラジンのアルカリ溶液で処理する前に焼成などの方法によって担体に固定化することがさらに高活性な触媒の開発につながる方法として望まれていた。また、さらに、触媒上に担持された酸化ルテニウムが反応中にシンタリングして活性が低下するという問題があった。そこで、反応中に酸化ルテニウムがシンタリングしない触媒が望まれていた。触媒調製工程は短い方が好ましく、簡便に高性能の触媒を調製できることが望まれていた。また、さらに、担体にルチル結晶形を含有する酸化チタンを用いることが、さらに高活性な触媒とならないか検討が望まれていた。一般的には、反応中に触媒の活性が低下するという問題があった。反応中に活性低下の少ない触媒の開発が望まれていた。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、より少量の触媒でより低い反応温度で目的物質を製造できる活性の高い、また反応中にシンタリングの少ない、かつ、調製工程が簡便である触媒を製造可能とし、さらには当該反応において、活性低下の少ない触媒の製造を可能とする担持酸化ルテニウム触媒の製造方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、前述の課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、ルテニウム化合物を触媒担体に担持後、焼成して得られるものを、ヒドラジン処理して酸化するか、ヒドラジン処理せずに、広域X線吸収微細構造解析（EXAFS；Extended X-ray Absorption Fine Structure）法にて測定した値が特定の条件を充足した時、もしくは担体にルチル結晶形を含有する酸化チタンを用いた該触媒を用いてその触媒を特定の触媒活性試験方法にて測定した値が特定の条件を充足した時に、上記の課題を解決できる優れた触媒が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】

すなわち、本発明のうち第一の発明は、担持酸化ルテニウム触媒が下記の工程を含む調製方法により調製された触媒である、担持酸化ルテニウム触媒の製造方法に係るものである。

ルテニウム化合物担持工程：ルテニウム化合物を触媒担体に担持する工程

焼成工程：ルテニウム化合物担持工程で得られたものを、200℃以上の温度で、不活性ガス中、酸化性ガス中又は還元性ガス中で焼成する工程

ヒドラジン処理工程：焼成工程で得られたものをヒドラジンとアルカリの混合溶液で処理する工程

酸化工程：ヒドラジン処理工程で得られたものを酸化する工程

【0008】

また、本発明のうち第二の発明は、ルテニウム化合物を触媒担体に担持後、ルテニウム化合物を担体に担持したそのものを、酸化性ガス中、不活性ガス中又は還元性ガス中で焼成して、担持酸化ルテニウム触媒を製造する方法であって、製造された該触媒および該触媒を下記に示す50時間反応テスト後に取り出した触媒についてそれぞれ、下記の広域X線吸収微細構造解析（EXAFS）法で測定して得られたピーク強度比率の値をA（b）、B（b）とし、下記式（1）を充足する触媒である、担持酸化ルテニウム触媒の製造方法に係わるものである。

広域X線吸収微細構造解析（EXAFS）法：触媒bをX線吸収微細構造解析（EXAFS；X-ray Absorption Fine Structure）法にて測定した値が特定の条件を充足した時、もしくは担体にルチル結晶形を含有する酸化チタンを用いた該触媒を用いてその触媒を特定の触媒活性試験方法にて測定した値が特定の条件を充足した時に、上記の課題を解決できる優れた触媒が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

e) 法で測定する。その際にX線吸収スペクトルから求められるRu-K吸収端の広域X線吸収微細構造 (EXAFS) スペクトルをフーリエ変換して得られた動径分布関数において0.32 nm付近のピーク強度から求められる二酸化ルテニウム中のルテニウム原子の第二近接のルテニウム原子数に対応するスペクトルのピーク強度を分子とし、粒子径10 nm以上の二酸化ルテニウムの場合のピーク強度を分母とし、ピーク強度比率を求める。

【0009】

【数3】

$$1 \leq B(b) / A(b) \leq 1.45 \quad (1)$$

【0010】

ただし $A(b) \leq 0.8$

A(b) : 製造された該触媒bについてEXAFS法によって求めたピーク強度比率。

B(b) : 製造された該触媒を下記に示す50時間反応テスト後に取り出した触媒bについてEXAFS法によって求めたピーク強度比率。以下に50時間反応テストの方法を示す。すなわち、担持酸化ルテニウム触媒aおよびbを反応管の入口からを順に充填する。このとき、触媒aおよびbの充填比率は質量比で1:10とする。次ぎに、常圧下において、触媒の単位質量当り、1時間に塩化水素ガスを0.185~0.197 mol/g-cat·h流通させ、同時に、酸素ガスを0.092~0.098 mol/g-cat·h流通させ、触媒bのホットスポットを360±1℃に保ちながら50時間、反応を行う。反応後、触媒bについてEXAFS法によって求めたピーク強度比率。ここで、触媒aは、塩化水素を酸素によって酸化して塩素を生成する反応において、塩化水素と酸素のモル比を1として、300℃で行う試験における単位触媒質量当たりの塩素の生成活性が、 $2 \times 10^{-4} \sim 3 \times 10^{-4}$ mol/min·g-触媒である担持酸化ルテニウム触媒である。また触媒bは本発明によって製造される担持酸化ルテニウム触媒である。

【0011】

また、本発明のうち第三の発明は、担持酸化ルテニウム触媒が下記の工程を含

み、ヒドラジン処理工程を含まない調製方法により調製された触媒である、担持酸化ルテニウム触媒の製造方法に係わるものである。

ルテニウム化合物担持工程：ルテニウム化合物をルチル結晶形を含有する酸化チタン担体に担持する工程

焼成工程：ルテニウム化合物担持工程で得られたものを、200℃以上600℃以下の温度範囲を用いることを特徴とし、酸化性ガス中、不活性ガス中又は還元性ガス中で焼成する工程

【0012】

【発明の実施の形態】

本発明において製造される担持酸化ルテニウム触媒とは、以下の工程を含む調製法で調製された担持酸化ルテニウム触媒である。

ルテニウム化合物担持工程：ルテニウム化合物を触媒担体に担持する工程

焼成工程：ルテニウム化合物担持工程で得られたものを200℃以上の温度で、不活性ガス中、酸化性ガス中あるいは還元性ガス中で焼成する工程

ヒドラジン処理工程：焼成工程で得られたものをヒドラジンとアルカリの混合溶液で処理する工程

酸化工程：ヒドラジン処理工程で得られたものを酸化する工程

【0013】

また、本発明において製造される担持酸化ルテニウム触媒は上記の主たる4工程を含む工程によって製造される触媒の他に、下記に述べる様に、上記のうち、担持工程、焼成工程の主たる2工程を含む工程によって製造される触媒も含まれ、次の2発明を完成させた。2発明は、それぞれの特徴を有するので、以下説明する。

【0014】

すなわち、上記に述べた2発明のうちの第一は、ルテニウム化合物を触媒担体に担持後、ルテニウム化合物を担体に担持したそのものを、酸化性ガス中、不活性ガス中又は還元性ガス中で焼成して調製される、担持酸化ルテニウム触媒であって、製造された該触媒および該触媒を下記に示す50時間反応テスト後に取り出した触媒についてそれぞれ、下記の広域X線吸収微細構造解析（EXAFS）

法で測定して得られたピーク強度比率の値を $A(b)$ 、 $B(b)$ とし、下記式 (1) を充足する触媒である。

広域 X 線吸収微細構造解析 (EXAFS) 法：触媒 b を X 線吸収微細構造解析 (EXAFS) 法で測定する。その際に X 線吸収スペクトルから求められる Ru-K 吸収端の広域 X 線吸収微細構造 (EXAFS) スペクトルをフーリエ変換して得られた動径分布関数において 0.32 nm 付近のピーク強度から求められる二酸化ルテニウム中のルテニウム原子の第二近接のルテニウム原子数に対応するスペクトルのピーク強度を分子とし、粒子径 10 nm 以上の二酸化ルテニウムの場合のピーク強度を分母とし、ピーク強度比率を求める。

【0015】

【数 4】

$$1 \leq B(b) / A(b) \leq 1.45 \quad (1)$$

【0016】

ただし $A(b) \leq 0.8$

$A(b)$ ：製造された該触媒 b について EXAFS 法によって求めたピーク強度比率。

$B(b)$ ：製造された該触媒を下記に示す 50 時間反応テスト後に取り出した触媒 b について EXAFS 法によって求めたピーク強度比率。以下に 50 時間反応テストの方法を示す。すなわち、担持酸化ルテニウム触媒 a および b を反応管の入口からを順に充填する。このとき、触媒 a および b の充填比率は質量比で 1 : 10 とする。次ぎに、常圧下において、触媒の単位質量当り、1 時間に塩化水素ガスを $0.185 \sim 0.197 \text{ mol/g-cat} \cdot \text{h}$ 流通させ、同時に、酸素ガスを $0.092 \sim 0.098 \text{ mol/g-cat} \cdot \text{h}$ 流通させ、触媒 b のホットスポットを $360 \pm 1^\circ\text{C}$ に保ちながら 50 時間、反応を行う。反応後、触媒 b について EXAFS 法によって求めたピーク強度比率。ここで、触媒 a は、塩化水素を酸素によって酸化して塩素を生成する反応において、塩化水素と酸素のモル比を 1 として、 300°C で行う試験における単位触媒質量当たりの塩素の生成活性が、 $2 \times 10^{-4} \sim 3 \times 10^{-4} \text{ mol/min} \cdot \text{g-触媒}$ である担持酸化ルテニウム触媒である。また触媒 b は本発明によって製造される担持酸化ルテニウ

ム触媒である。

【0017】

また、上記に述べた2発明のうちの第二は、担持酸化ルテニウム触媒が下記の工程を含み、ヒドラジン処理工程を含まない調製方法により調製された触媒である。

ルテニウム化合物担持工程：ルテニウム化合物をルチル結晶形を含有する酸化チタン担体に担持する工程

焼成工程：ルテニウム化合物担持工程で得られたものを、200℃以上600℃以下の温度範囲を用いることを特徴とし、酸化性ガス中、不活性ガス中又は還元性ガス中で焼成する工程

【0018】

まず、ルテニウム化合物担持工程について説明する。担体としては、酸化チタン、アルミナ、酸化ジルコニウム、シリカ、チタン複合酸化物、ジルコニウム複合酸化物、アルミニウム複合酸化物、珪素複合酸化物などの元素の酸化物、及び複合酸化物があげられ、好ましい担体は、酸化チタン、アルミナ、酸化ジルコニウム、シリカで、更に好ましい担体は、酸化チタンである。

【0019】

特に好ましい担体としては、ルチル結晶系の酸化チタンを含有する酸化チタンであるが、酸化チタンとしてはルチル結晶系、アナターゼ結晶系、非晶質などが知られている。本発明において特に好ましく使用されるルチル結晶系の酸化チタンを含有する酸化チタンとは、X線回折分析法によって酸化チタン中のルチル結晶とアナターゼ結晶の比率を測定し、そのうちルチル結晶を含有するものを指す。測定方法については後で詳しく示す。本発明において使用する担体の化学組成が酸化チタン単独の場合はX線回折分析法による酸化チタン中のルチル結晶とアナターゼ結晶の比率からルチル結晶の割合が決定されるが、本発明においては酸化チタンと他の金属酸化物との複合酸化物も含まれるので、その場合は次に示す方法によってルチル結晶の割合が決定される。酸化チタンと複合化する酸化物としては元素の酸化物があげられるが、好ましくは、アルミナ、酸化ジルコニウム、シリカなどがあげられる。複合酸化物中のルチル結晶の割合は、同じくX線回

折分析法による酸化チタン中のルチル結晶とアナターゼ結晶の比率からルチル結晶の割合が決定されるが、ルチル結晶を含むことが必要である。また、この際、複合酸化物中の酸化チタン以外の酸化物の含量は0～60質量%の範囲である。好ましい担体としては酸化チタン以外の金属酸化物を含まない酸化チタンがあげられる。

【0020】

酸化チタンはルチル結晶を含むことが必要であるが、好ましくは、ルチル結晶の比率は10%以上のものであり、更に好ましくは30%以上のものがあげられる。より更に好ましくは80%以上のものがあげられる。

【0021】

ルチル結晶を含む酸化チタンの調製法としては種々あげられるが、一般的に次の調製例があげられる。たとえば、四塩化チタンを原料とする場合は、四塩化チタンを氷冷した水に滴下溶解して、アンモニア水溶液で中和し、水酸化チタン（オルトチタン酸）を生成させる。その後、生成した沈殿を水洗して塩素イオンを除去する。この際に、中和時の温度が20℃以上の高い温度になる場合や、洗浄した後の酸化チタンに塩素イオンが残存している場合には、焼成時に安定なルチル結晶系への転移が起こりやすくなる。また、焼成温度も600℃以上になるとルチル化が生じる（「触媒調製化学」1989年、第211頁、講談社発行）。また、たとえば、四塩化チタン蒸発器に酸素-窒素混合ガスを通じて反応ガスを調製し、これを反応器に導入する。四塩化チタンと酸素との反応は400℃付近から始まり、 $TiCl_4-O_2$ 系の反応で生成する二酸化チタンはアナターゼ型が主であるが、反応温度が900℃以上になるとルチル型の生成が見られる（「触媒調製化学」1989年、第89頁、講談社発行）。また、たとえば、四塩化チタンを硫酸アンモニウムの存在下に加水分解した後、焼成する方法（たとえば、「触媒工学講座10元素別触媒便覧」1978年、第254頁、地人書館発行）、アナターゼ結晶系の酸化チタンを焼成する方法（たとえば、「金属酸化物と複合酸化物」1980年、第107頁、講談社発行）などがあげられる。また、四塩化チタンの水溶液を加熱加水分解する方法によって、ルチル結晶形の酸化チタンを得ることができる。更に、あらかじめ硫酸チタンや塩化チタンなどのチタン

化合物水溶液とルチル結晶系の酸化チタン粉末を混合しておき、加熱加水分解やアルカリ加水分解し、次いで、500℃前後の低温で焼成することによってルチル結晶系の酸化チタンが生成する。

【0022】

酸化チタン中のルチル結晶の割合を決定する方法は、X線回折分析法であるが、X線源としてはいろいろな線源が使用される。たとえば、銅の $K\alpha$ 線などがあげられる。銅の $K\alpha$ 線を使用した場合、ルチル結晶の比率とアナターゼ結晶の比率はそれぞれ、(110)面の $2\theta = 27.5$ 度の回折ピークの強度と、(101)面の $2\theta = 25.3$ 度の回折ピークの強度を用いて決定する。本発明に使用する担体はルチル結晶のピーク強度及びアナターゼ結晶のピーク強度を有する物、又は、ルチル結晶のピーク強度を有する物である。すなわち、ルチル結晶の回折ピーク及びアナターゼ結晶の回折ピークの両方を有する物であってもよいし、ルチル結晶の回折ピークのみを有する物であってもよい。好ましくは、ルチル結晶のピーク強度とアナターゼ結晶のピーク強度の合計に対するルチル結晶のピーク強度の割合が10%以上のものがあげられる。

【0023】

担体に担持するルテニウム化合物としては、 $RuCl_3$ 、 $RuCl_3$ 水和物などのルテニウム塩化物、 K_3RuCl_6 、 $[RuCl_6]^{3-}$ 、 K_2RuCl_6 などのクロロルテニウム酸塩、 $[RuCl_5(H_2O)_4]^{2-}$ 、 $[RuCl_2(H_2O)_4]^+$ などのクロロルテニウム酸塩水和物、 K_2RuO_4 などのルテニウム酸の塩、 Ru_2OCl_4 、 Ru_2OCl_5 、 Ru_2OCl_6 などのルテニウムオキシ塩化物、 $K_2Ru_2OCl_{10}$ 、 $Cs_2Ru_2OCl_4$ などのルテニウムオキシ塩化物の塩、 $[Ru(NH_3)_6]^{2+}$ 、 $[Ru(NH_3)_6]^{3+}$ 、 $[Ru(NH_3)_5H_2O]^{2+}$ などのルテニウムアンミン錯体、 $[Ru(NH_3)_5Cl]^{2+}$ 、 $[Ru(NH_3)_6]Cl_2$ 、 $[Ru(NH_3)_6]Cl_3$ 、 $[Ru(NH_3)_6]Br_3$ などのルテニウムアンミン錯体の塩化物、臭化物、 $RuBr_3$ 、 $RuBr_3$ 水和物などのルテニウム臭化物、その他のルテニウム有機アンミン錯体、ルテニウムアセチルアセトナート錯体、 $Ru(CO)_5$ 、 $Ru_3(CO)_{12}$ などのルテニウムカルボニル錯体、 $[Ru_3O(OCOCH_3)_6(H_2O)_3]OCOCH_3$ 水和物、 $Ru_2(RCOO)_4Cl(R$

=炭素数 1 - 3 のアルキル基) などのルテニウム有機酸塩、 $K_2 [RuCl_5NO]$ 、 $[Ru(NH_3)_5(NO)]Cl_3$ 、 $[Ru(OH)(NH_3)_4(NO)](NO_3)_2$ 、 $Ru(NO)(NO_3)_3$ などのルテニウムニトロシル錯体、ルテニウムホスフィン錯体などの化合物などがあげられる。好ましいルテニウム化合物としては、 $RuCl_3$ 、 $RuCl_3$ 水和物などのルテニウム塩化物、 $RuBr_3$ 、 $RuBr_3$ 水和物などのルテニウム臭化物などハロゲン化ルテニウム化合物があげられる。更に好ましくは、塩化ルテニウム水和物があげられる。

【 0 0 2 4 】

担体にルテニウム化合物を担持する方法としては、含浸法、平衡吸着法などがあげられる。

【 0 0 2 5 】

次に、焼成工程について説明する。ルテニウム化合物担持工程で得られたものを 200℃以上の温度で、不活性ガス中、酸化性ガス中あるいは還元性ガス中で焼成する方法として、不活性ガスとしては窒素、ヘリウムなどの不活性ガス雰囲気下で焼成する方法などがあげられる。酸化性ガスとしては空気、酸素及び、窒素と酸素の混合ガスなどがあげられる。還元性ガスとしては、水素、及び、水素と窒素の混合ガスなどがあげられる。

【 0 0 2 6 】

この工程は、ルテニウム化合物を担体に担持した後、乾燥し、次いで、ルテニウム化合物を担体に固定化する工程であり、次のヒドラジン処理工程で、ルテニウム化合物を安定的に処理できるようにするための工程である。この工程を行った触媒を行わなかった触媒と比較すると、飛躍的に、次のヒドラジン処理工程が安定的に行われ、触媒活性が増加する。好ましくは、酸化性ガス中で焼成する方法があげられ、更に好ましくは、空気中で焼成する方法があげられる。

【 0 0 2 7 】

次に、ヒドラジン処理工程について説明する。焼成工程で得られたものを、ヒドラジン処理する方法としてはヒドラジンとアルカリの混合溶液に浸漬したり、その混合溶液を含浸する方法があげられるが、使用されるアルカリとしては、アルカリ金属の水酸化物、炭酸塩、炭酸水素塩、及びアンモニア、炭酸アンモニウ

ム、炭酸水素アンモニウムなどの水溶液、アルコールなどの有機溶媒の溶液などがあげられる。アルカリとしては、好ましくはアルカリ金属の水酸化物、炭酸塩、炭酸水素塩が用いられる。溶媒としては水が好ましく用いられる。

【0028】

また、担体に担持したルテニウム化合物を焼成した後、液相で還元する方法も好ましい方法としてあげられるが、還元剤としてはメタノール、ホルムアルデヒド、メタノール、ホルムアルデヒドの水溶液やアルコールなどの有機溶媒の溶液、水素、 NaBH_4 、 $\text{Na}_2\text{B}_2\text{H}_6$ 、 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{H}_{10}$ 、 $\text{Na}_2\text{B}_5\text{H}_9$ 、 LiBH_4 、 $\text{K}_2\text{B}_2\text{H}_6$ 、 $\text{K}_3\text{B}_4\text{H}_{10}$ 、 $\text{K}_2\text{B}_5\text{H}_9$ 、 $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ などの水素化ホウ素化合物、 $\text{LiB}[\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5]_3\text{H}$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{H}$ 、 $\text{KB}[\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5]_3\text{H}$ 、 $\text{KB}[\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)_2]_3\text{H}$ 、などの水素化ホウ素有機金属化合物、 LiAlH 、 NaH 、 LiH 、 KH などの金属水素化物、 $[(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2]_2\text{AlH}$ などの有機アルミニウム化合物、有機リチウム化合物、有機ナトリウム化合物、有機カリウム化合物、有機マグネシウム化合物などがあげられる。

【0029】

ヒドラジン処理又は還元剤で処理した後にアルカリ金属塩化物を添加する方法も好ましい方法である。

【0030】

次いで、酸化する方法としては、空气中で焼成する方法が例としてあげられる。

【0031】

酸化ルテニウムと担体の質量比は、好ましくは、 $0.1/99.9 \sim 20.0/80.0$ であり、より好ましくは、 $0.5/99.5 \sim 15.0/85.0$ であり、更により好ましくは $1.0/99.0 \sim 15.0/85.0$ である。酸化ルテニウムの比率が低すぎると活性が低くなる場合があり、酸化ルテニウムの比率が高すぎると触媒の価格が高くなる場合がある。担持する酸化ルテニウムとしては二酸化ルテニウム、水酸化ルテニウムなどが例としてあげられる。

【0032】

本発明に使用する担持酸化ルテニウム触媒を調製する好ましい具体例として、以下の工程を含む調製方法をあげることができる。

ハロゲン化ルテニウム担持工程：ハロゲン化ルテニウムを触媒担体に担持する工程

焼成工程：ルテニウム化合物担持工程で得られたものを200℃以上の温度で、不活性ガス中、酸化性ガス中あるいは還元性ガス中で焼成する工程

ヒドラジン処理工程：焼成工程で得られたものをヒドラジンとアルカリの混合溶液で処理する工程

酸化工程：ヒドラジン処理工程で得たものを酸化する工程

【0033】

また、本発明に使用する担持酸化ルテニウム触媒を調製する一層好ましい具体例として、以下の工程を含む調製法をあげることができる。

ハロゲン化ルテニウム担持工程：ハロゲン化ルテニウムを触媒担体に担持する工程

焼成工程：ルテニウム化合物担持工程で得られたものを200℃以上の温度で、不活性ガス中、酸化性ガス中あるいは還元性ガス中で焼成する工程

ヒドラジン処理工程：焼成工程で得られたものをヒドラジンとアルカリの混合溶液で処理する工程

アルカリ金属塩化物添加工程：ヒドラジン処理工程で得たものにアルカリ金属塩化物を添加する工程

酸化工程：アルカリ金属塩化物添加工程で得たものを酸化する工程

【0034】

ハロゲン化ルテニウム担持工程は、ハロゲン化ルテニウムを触媒担体に担持する工程である。担体に担持するルテニウム化合物としては、既に例示した種々のルテニウム化合物があげられるが、その中でも、 RuCl_3 、 RuCl_3 水和物などのルテニウム塩化物、 RuBr_3 、 RuBr_3 水和物などのルテニウム臭化物などルテニウムのハロゲン化物が好ましい例としてあげられる。好ましいハロゲン化ルテニウムとしては、 RuCl_3 、 RuCl_3 水和物などのルテニウム塩化物、 RuBr_3 、 RuBr_3 水和物などのルテニウム臭化物があげられる。更に好まし

くは、塩化ルテニウム水和物があげられる。

【0035】

ハロゲン化ルテニウム担持工程で使用されるハロゲン化ルテニウムの量は、好ましい酸化ルテニウムと担体の質量比に対応する量が通常使用される。すなわち、既に例示した触媒担体に、ハロゲン化ルテニウムの溶液を含浸させる、平衡吸着させるなどの方法で担持する。溶媒としては水やアルコールなどの有機溶媒が使用されるが、好ましくは水があげられる。次に、含浸したものを乾燥することもあるし、乾燥しないこともあるが、乾燥する方法が好ましい例としてあげられる。この乾燥は含浸したハロゲン化ルテニウム水溶液の水分を除去する操作であり、次の、焼成工程とは意味の異なる操作として区別される。

【0036】

焼成工程はルテニウム化合物担持工程で得たものを200℃以上の温度で、不活性ガス中、酸化性ガス中あるいは還元性ガス中で焼成する工程である。不活性ガスとしては窒素、ヘリウムなどの不活性ガスなどがあげられる。酸化性ガスとしては空気、酸素及び、窒素と酸素の混合ガスなどがあげられる。還元性ガスとしては、水素、及び、水素と窒素の混合ガスなどがあげられる。好ましくは、酸化性ガス中で焼成する方法があげられる。更に好ましくは、空気中で焼成する方法があげられる。焼成する温度としては200℃以上であるが、温度が高すぎると担持したルテニウム化合物がシンタリングし、活性が低下する恐れがある。好ましい焼成温度の範囲としては200～300℃、更に好ましくは、200～250℃があげられる。

【0037】

ヒドラジン処理工程は焼成工程で得たものをヒドラジンとアルカリの混合溶液で処理する工程である。ヒドラジンとアルカリの混合溶液で処理する方法としては、ヒドラジンとアルカリの混合溶液に含浸する、ヒドラジンとアルカリの混合溶液に浸漬するなどの方法がある。ヒドラジン処理工程で使用されるヒドラジンの濃度は、好ましくは0.1mol/l以上があげられるが、ヒドラジン-水和物などのヒドラジン水和物をそのまま用いてもよい。あるいは水やアルコールなどの有機溶媒の溶液として使用される。好ましくは、ヒドラジン水溶液あるいは

ヒドラジン水和物が用いられる。ヒドラジンは無水物も一水和物も使用できる。ハロゲン化ルテニウムとヒドラジンのモル比は、好ましくはハロゲン化ルテニウムの0.1~20倍モルが使用される。ハロゲン化ルテニウムとアルカリのモル比はハロゲン化ルテニウム1モルに対してたとえば水酸化ナトリウムであれば3モルが当量であるが、好ましくはハロゲン化ルテニウムの0.1~20倍当量のアルカリが使用される。アルカリの濃度は用いるアルカリによって異なるが、好ましくは0.1~10mol/lがあげられる。ヒドラジンとアルカリの溶液に浸漬する時間は好ましくは5分~5時間があげられる。温度範囲は、好ましくは0~100℃があげられるが、より好ましくは、10~60℃があげられる。ヒドラジンとアルカリの溶液に浸漬した後に好ましくは、処理した固体は溶液と濾別される。

【0038】

より好ましい方法としては、ヒドラジン処理工程で製造したものを洗浄してアルカリ及びヒドラジンを除去し、乾燥して、次のアルカリ金属塩化物添加工程でアルカリ金属塩化物を添加した後、乾燥し、酸化する方法があげられる。

【0039】

更に好ましい方法としては、ヒドラジン処理工程で製造した触媒を、アルカリ金属塩化物の水溶液で洗浄した後、乾燥し、酸化する方法があげられる。この方法は、アルカリ及びヒドラジンの除去とアルカリ金属塩化物の添加を同じ工程で行えるため好ましい。

【0040】

アルカリ金属塩化物添加工程はヒドラジン処理工程で得たものにアルカリ金属塩化物を添加する工程である。この工程は、担持酸化ルテニウム触媒を調製する上で必須の工程ではないが、該工程を行うことによって触媒の活性が一層向上する。すなわち、次の酸化工程で触媒を酸化するが、その際に、アルカリ金属塩の存在下、ヒドラジン処理した触媒を酸化することにより高活性な担持酸化ルテニウムに変換することが好ましい調製例である。

【0041】

アルカリ金属塩化物としては、塩化カリウム、塩化ナトリウムなどのアルカリ

金属の塩化物をあげることができ、好ましくは塩化カリウム、塩化ナトリウム、更に好ましくは塩化カリウムである。ここで、アルカリ金属塩／ルテニウムのモル比は、0.01～10が好ましく、0.1～5.0が更に好ましい。アルカリ金属塩の使用量が過少であると十分な高活性触媒が得られず、一方アルカリ金属塩の使用量が過多であると工業的にコスト高を招く。

【0042】

アルカリ金属塩化物の添加方法としては、洗浄、乾燥されたヒドラジン処理ルテニウム触媒にアルカリ金属塩化物の水溶液を含浸する方法があげられるが、ヒドラジン処理されたルテニウム触媒を水で洗浄しないで、アルカリ金属塩化物水溶液で洗浄して含浸する方法が更に好ましい方法としてあげられる。

【0043】

触媒の洗浄の際にpHを調整する目的でアルカリ金属塩化物の水溶液に塩酸を添加することもできる。アルカリ金属塩化物の水溶液の濃度は好ましくは0.01～10mol/lがあげられるが、より好ましくは、0.1～5mol/lがあげられる。

【0044】

洗浄の目的はアルカリ及びヒドラジンを除去することであるが、本発明の効果を損ねない範囲でアルカリ及びヒドラジンを残存させることもできる。

【0045】

アルカリ金属塩化物を含浸した後、触媒は通常乾燥される。乾燥条件は、好ましくは50～200℃の範囲であり、好ましくは1～10時間である。

【0046】

酸化工程はヒドラジン処理工程で得られたものを酸化する工程（アルカリ金属塩化物添加工程を用いない場合）であるか、又はアルカリ金属塩化物添加工程で得たものを酸化する工程（アルカリ金属塩化物添加工程を用いた場合）である。酸化工程としては空気中で焼成する方法をあげることができる。酸素を含有する気体中で、アルカリ金属塩の存在下、ヒドラジン処理したものを焼成することにより高活性な担持酸化ルテニウムに酸化することが好ましい調製例である。酸素を含有する気体としては、通常は空気があげられる。

【0047】

焼成温度の範囲は、好ましくは100～600℃であり、より好ましくは280～450℃である。焼成温度が低すぎるとヒドラジン処理により生成した粒子が酸化ルテニウム前駆体のまま多く残存し、触媒活性が不十分となる場合がある。また、焼成温度が高すぎると酸化ルテニウム粒子の凝集が起こり、触媒活性が低下する。焼成時間は、好ましくは30分～10時間である。

【0048】

この場合、アルカリ金属塩の存在下に焼成することが重要である。この方法により、より細かい粒子の酸化ルテニウムを生成し、アルカリ金属塩の実質的な非存在下に焼成するのに比べて、より高い触媒活性を得ることができる。

【0049】

焼成により、担体に担持されたヒドラジン処理により生成した粒子は担持酸化ルテニウム触媒に変換される。ヒドラジン処理により生成した粒子が酸化ルテニウムに変換されたことはX線回折やXPS（X線光電子分光）などの分析により確認することができる。なお、ヒドラジン処理により生成した粒子は、その実質上の全量が酸化ルテニウムに変換されていることが好ましいが、本発明の効果を損ねない範囲で、ヒドラジン処理により生成した粒子が残留していることも許容され得る。

【0050】

ヒドラジン処理をしたものを酸化処理をした後に、残存しているアルカリ金属塩化物を水洗、乾燥する方法が好ましい調製方法である。焼成時に含有されているアルカリ金属塩化物は水で十分洗浄されることが好ましい。洗浄後のアルカリ金属塩化物の残存量を測定する方法としては濾液に硝酸銀水溶液を加えて白濁の有無を調べる方法がある。しかし本触媒の触媒活性を損ねない範囲でアルカリ金属塩化物が残存していてもかまわない。

【0051】

洗浄した触媒は次に乾燥することが好ましい調製方法である。乾燥する条件は好ましくは50～200℃の範囲であり、好ましくは1～10時間である。

【0052】

次に、本発明のうち第二の発明について説明する。本発明において製造される担持酸化ルテニウム触媒とは、ルテニウム化合物を触媒担体に担持して、次に、ルテニウム化合物を担体に担持したものを、酸化性ガス中、不活性ガス中又は還元性ガス中で焼成して調製される、担持酸化ルテニウム触媒であって、製造された該触媒および該触媒を下記に示す50時間反応テスト後に取り出した触媒についてそれぞれ、下記の広域X線吸収微細構造解析（EXAFS）法で測定して得られたピーク強度比率の値をA（b）、B（b）とし、下記式（1）を充足する触媒である。

広域X線吸収微細構造解析（EXAFS）法：触媒bをX線吸収微細構造解析（XAFS）法で測定する。その際にX線吸収スペクトルから求められるR_u-K吸収端の広域X線吸収微細構造（EXAFS）スペクトルをフーリエ変換して得られた動径分布関数において0.32nm付近のピーク強度から求められる二酸化ルテニウム中のルテニウム原子の第二近接のルテニウム原子数に対応するスペクトルのピーク強度を分子とし、粒子径10nm以上の二酸化ルテニウムの場合のピーク強度を分母とし、ピーク強度比率を求める。

【0053】

【数5】

$$1 \leq B(b) / A(b) \leq 1.45 \quad (1)$$

【0054】

ただし $A(b) \leq 0.8$

A（b）：製造された該触媒bについてEXAFS法によって求めたピーク強度比率。

B（b）：製造された該触媒を下記に示す50時間反応テスト後に取り出した触媒bについてEXAFS法によって求めたピーク強度比率。以下に50時間反応テストの方法を示す。すなわち、担持酸化ルテニウム触媒aおよびbを反応管の入口からを順に充填する。このとき、触媒aおよびbの充填比率は質量比で1：10とする。次ぎに、常圧下において、触媒の単位質量当り、1時間に塩化水素ガスを0.185～0.197mol/g-cat・h流通させ、同時に、酸素ガスを0.092～0.098mol/g-cat・h流通させ、触媒bのホ

ットスポットを $360 \pm 1^\circ\text{C}$ に保ちながら 50 時間、反応を行う。反応後、触媒 b について EXAFS 法によって求めたピーク強度比率。ここで、触媒 a は、塩化水素を酸素によって酸化して塩素を生成する反応において、塩化水素と酸素のモル比を 1 として、 300°C で行う試験における単位触媒質量当たりの塩素の生成活性が、 $2 \times 10^{-4} \sim 3 \times 10^{-4} \text{ mol/min} \cdot \text{g}$ 触媒である担持酸化ルテニウム触媒である。また触媒 b は本発明によって製造される担持酸化ルテニウム触媒である。

ここで、塩化水素と酸素のモル比を 1 として、 300°C で行う試験とは具体的には、以下の方法が挙げられる。すなわち、得られた酸化チタン担持酸化ルテニウム触媒 2.5 g を 2 mm 球の市販の α -アルミナ担体（ニッカトー（株）製、SSA995）10 g とよく混合することにより触媒を希釈して石英製反応管（内径 12 mm）に充填し、塩化水素ガスを 192 ml/min 、酸素ガスを 192 ml/min （いずれも 0°C 、1 気圧換算）常圧下に供給した。石英反応管を電気炉で加熱し、内温（ホットスポット）を 300°C とした。反応開始 2.0 時間後の時点で、反応管出口のガスを 30 質量% ヨウ化カリウム水溶液に流通させることによりサンプリングを行い、ヨウ素滴定法及び中和滴定法によりそれぞれ塩素の生成量及び未反応塩化水素量を測定した。単位触媒質量当たりの塩素の生成活性は、下式により求めた。

単位触媒質量当たりの塩素生成活性 ($\text{mol/min} \cdot \text{g}$ 触媒) = 単位時間当たりの出口塩素生成量 (mol/min) / 触媒質量 (g)

【0055】

すなわち、担持酸化ルテニウム触媒としては次が挙げられる。EXAFS 測定法で担体上の二酸化ルテニウム中のルテニウムの第二近接のルテニウム原子数に対応するスペクトルのピーク強度を分子とし、粒子径 10 nm 以上の二酸化ルテニウムの場合のピーク強度を分母とし、ピーク強度比率を求めると、そのピーク強度比率が、担体に担持した二酸化ルテニウムの構造を表していることを見出して、触媒活性と相関があることが分かった。

【0056】

すなわち、動径分布関数における 0.32 nm 付近のピーク強度から求められ

る二酸化ルテニウム中のルテニウムの第二近接のルテニウム原子数に対応するスペクトルのピーク強度比率を使用し、かつ、担体上の二酸化ルテニウム形状を仮定した場合、二酸化ルテニウムブロックの大きさが求められる。このとき、仮定する二酸化ルテニウムの形状によって好ましい二酸化ルテニウムブロックの大きさは変化するが、粒子径10nm以上の二酸化ルテニウムの場合のピーク強度を分母とし、二酸化ルテニウム中のルテニウムの第二近接のルテニウム原子数に対応するスペクトルのピーク強度を分子とした、ピーク強度比率は0.8以下であることが本願発明の二酸化ルテニウムブロックの大きさに対応する。

【0057】

さらに、二酸化ルテニウム中のルテニウムの第二近接のルテニウム原子数に対応するスペクトルのピーク強度比率を触媒の反応前後で比較すると、二酸化ルテニウムブロックの大きさの変化が求められ、担体上の二酸化ルテニウムのシンタリングの進行が測定できる。本願発明は、二酸化ルテニウム中のルテニウムの第二近接のルテニウム原子数に対応するスペクトルのピーク強度比率を触媒の反応前後で測定し、比率が1.45以下である触媒を製造する方法であり、具体的な調製方法の例については、後に記述する。

【0058】

本触媒に特徴的なことは、担持酸化ルテニウム触媒を用いて、目的物質を製造する場合に、上記で規定した特定の酸化ルテニウム触媒を用いると酸化ルテニウムのシンタリングが少ないという点にある。以上のことにより、EXAFSから求めた動径分布関数における0.32nm付近のピーク強度から求められる二酸化ルテニウムのルテニウムの第二近接のルテニウム原子数に対応するスペクトルのピーク強度比率が、触媒活性と相関があることを見だし、本発明を完成させた。ここで、 $B(b)/A(b)$ はより好ましくは $B(b)/A(b) \leq 1.40$ が上げられ、さらに好ましくは $B(b)/A(b) \leq 1.25$ が上げられる。また、 $A(b)$ はより好ましくは $A(b) \leq 0.7$ が上げられる。

【0059】

ここで、一般的なX線吸収微細構造解析(XAFS)の測定について説明するが、その原理および解析法は、例えば、「日本分光学会測定法シリーズ26 X

線吸収微細構造 宇田川康夫編（1993年）」などの書籍に詳しい。

X線のビームライン上に物質をおいた場合、物質に照射されたX線（入射X線： I_0 ）強度と物質を透過してきたX線（透過X線： I_t ）強度とから、その物質のX線吸光度が算出される。X線吸光度の増減をモニターしながらX線エネルギーを変化させ、X線吸収スペクトルを測定すると、あるエネルギー位置でX線吸光度の急激な立ち上がり（吸収端）が観測される。X線吸収スペクトルにおいて、この吸収端から30～1000 eV程度高エネルギー側の領域に現れる微細な振動構造が広域X線吸収微細構造（EXAFS）といわれる。こうした吸収原子のX線吸収確率の変動は、X線の吸収により吸収原子から放出される光電子波と、それが周囲の原子により散乱されて戻ってくる光電子波の干渉効果の結果、引き起こされる。従って、これを詳細に解析することにより吸収原子近傍の局所構造に関する情報が得られる。

【0060】

X線吸収スペクトルから抽出されたEXAFSスペクトルに適当な領域でフーリエ変換を施すと、X線吸収原子を中心とした動径分布関数が求まる。この動径分布関数を詳細に吟味することによって、この関数の極大値の位置からは吸収原子と散乱原子との距離に、その強度からは散乱原子の数に関する情報を得ることができ、注目する吸収原子近傍の構造情報を明らかにできる。

【0061】

以下に、具体的な触媒の製造方法の例を記述する。本願発明は、ルテニウム化合物を触媒担体に担持後、ルテニウム化合物を担体に担持したそのものを、酸化性ガス中、不活性ガス中又は還元性ガス中で焼成して、担持酸化ルテニウム触媒を製造する方法である。

【0062】

まず、ルテニウム化合物担持工程について説明する。担体としては、本発明の第一の発明で用いた担体と同様の担体が用いられる。

本発明において特に好ましく使用されるルチル結晶系の酸化チタンを含有する酸化チタンとは、X線回折分析法によって酸化チタン中のルチル結晶とアナターゼ結晶の比率を測定し、そのうちルチル結晶を含有するものを指す。測定方法に

については本発明の第一の発明で用いた方法と同様の方法が用いられる。

【0063】

酸化チタンはルチル結晶を含むことが必要であるが、好ましくは、ルチル結晶の比率は10%以上のものであり、更に好ましくは30%以上のものがあげられる。より更に好ましくは80%以上のものがあげられる。

【0064】

担体に担持するルテニウム化合物としては、本発明の第一の発明で用いたルテニウム化合物があげられる。好ましいルテニウム化合物としては、 RuCl_3 、 RuCl_3 水和物などのルテニウム塩化物、 RuBr_3 、 RuBr_3 水和物などのルテニウム臭化物などハロゲン化ルテニウム化合物があげられる。更に好ましくは、塩化ルテニウム水和物があげられる。

【0065】

担体にルテニウム化合物を担持する方法としては、含浸法、平衡吸着法などがあげられる。

【0066】

次いで焼成する方法としては、空气中で焼成する方法が例としてあげられる。

【0067】

酸化ルテニウムと担体の質量比は、好ましくは、 $0.1/99.9 \sim 20.0/80.0$ であり、より好ましくは、 $0.5/99.5 \sim 15.0/85.0$ であり、更により好ましくは $1.0/99.0 \sim 15.0/85.0$ である。酸化ルテニウムの比率が低すぎると活性が低くなる場合があり、酸化ルテニウムの比率が高すぎると触媒の価格が高くなる場合がある。担持する酸化ルテニウムとしては二酸化ルテニウム、水酸化ルテニウムなどが例としてあげられる。

【0068】

本発明の第二の発明である担持酸化ルテニウム触媒を調製する一層好ましい具体例として、以下の工程を含む調製方法をあげることができる。

ハロゲン化ルテニウム担持工程：ハロゲン化ルテニウムを触媒担体に担持する工程

焼成工程：ルテニウム化合物担持工程で得られたものを、 200°C 以上の温度

で、酸化性ガス中、不活性ガス中又は還元性ガス中で焼成する工程

【0069】

ハロゲン化ルテニウム担持工程は、ハロゲン化ルテニウムを触媒担体に担持する工程である。担体に担持するルテニウム化合物としては、既に例示した種々のルテニウム化合物があげられるが、その中でも、 RuCl_3 、 RuCl_3 水和物などのルテニウム塩化物、 RuBr_3 、 RuBr_3 水和物などのルテニウム臭化物などルテニウムのハロゲン化物が好ましい例としてあげられる。好ましいハロゲン化ルテニウムとしては、 RuCl_3 、 RuCl_3 水和物などのルテニウム塩化物、 RuBr_3 、 RuBr_3 水和物などのルテニウム臭化物があげられる。更に好ましくは、塩化ルテニウム水和物があげられる。

【0070】

焼成工程はルテニウム化合物担持工程で得られたものを200℃以上の温度で、酸化性ガス中、不活性ガス中あるいは還元性ガス中で焼成する工程である。焼成方法として、不活性ガスとしては窒素、ヘリウムなどの不活性ガス雰囲気下で焼成する方法などがあげられる。酸化性ガスとしては空気、酸素及び、窒素と酸素の混合ガスなどがあげられる。還元性ガスとしては、水素、及び、水素と窒素の混合ガスなどがあげられる。好ましくは空気中で焼成する方法をあげることができる。酸素を含有する気体中で、ハロゲン化ルテニウム担持したものを焼成することにより高活性な担持酸化ルテニウムに酸化することが好ましい調製例である。酸素を含有する気体としては、通常は空気があげられる。

【0071】

焼成温度の範囲は、好ましくは250～600℃であり、より好ましくは250～450℃である。さらに好ましくは250～400℃があげられ、特に好ましくは250～350℃があげられる。焼成温度が低すぎるとルテニウム化合物が酸化されないまま多く残存し、触媒活性が不十分となる場合がある。また、焼成温度が高すぎると酸化ルテニウム粒子の凝集が起こり、触媒活性が低下する。焼成時間は、好ましくは30分～10時間である。なお、酸化工程により生成した粒子は、その実質上の全量が酸化ルテニウムに変換されていることが好ましいが、本発明の効果を損ねない範囲で、担持されたルテニウム化合物が残留してい

ることも許容され得る。

【0072】

ここで、B (b) を測定するための触媒 b を用いる、塩化水素を酸化して塩素を得る反応方法について以下に説明する。すなわち、反応管に用いられる材質としては、ニッケル、ガラス、石英ガラスなどがあげられる。反応ガスおよび生成ガスは腐食性を持つのでその他の材質を用いる場合は、注意が必要である。また、触媒 a および b を充填する際、触媒の活性が高い場合には反応熱が除熱しきれない事があるので、 α アルミナボールなどで希釈し、除熱効率を上げることもできる。触媒層の熱伝導度が不十分な場合、反応熱が除熱できず、温度が局所的に上昇して、反応温度の制御が困難となり、正しいテストができないことがある。触媒層 b にホットスポットを設定し、ホットスポットの温度は $360 \pm 1^\circ\text{C}$ とする。通常、触媒 a および b については温度分布がつくため触媒層の温度範囲は $320 \sim 360^\circ\text{C}$ で反応する。反応温度が高すぎると触媒活性点である RuO_2 の凝集が早く進行し正しい B (b) が測定できない。一方、反応温度が低すぎても触媒活性点である RuO_2 の凝集が遅く進行し正しい B (b) が測定できない。このような点に注意し、反応を行えば再現性の良いテスト結果を得ることができる。

すなわち、本願発明の担持酸化ルテニウム触媒としては次が示される。EXAFS 測定法で担体上の二酸化ルテニウム中のルテニウムの第二近接のルテニウム原子数に対応するスペクトルのピーク強度比率が反応前後で $1 \leq B(b)/A(b) \leq 1.45$ である担持酸化ルテニウム触媒であることが分かった。広域 X 線吸収微細構造 (EXAFS) 法で測定したスペクトルのピーク強度比率が、担体に担持した二酸化ルテニウムの構造を表していることを見出し、その安定性が触媒の活性安定性と相関があることが分かった。

すなわち、反応前後のピーク強度の比率が小さいほど二酸化ルテニウムのシンタリングが小さい触媒であることが分かった。

【0073】

従来の触媒の調製法では、担持工程、焼成工程、ヒドラジン処理工程、酸化工程の 4 工程やこれらに更にアルカリ金属塩化物担持工程や水洗工程を加える場合

もあり、付随する乾燥工程なども考慮すると、かなり複雑な触媒調製工程であったが、以上のような触媒調製法を用いると工程数も主として担持工程、焼成工程の2工程で行うことができ、触媒調製時間の短縮、触媒コストの削減が可能となった。また、触媒の活性については塩化ルテニウムを水素で還元した触媒を酸化して調製した触媒よりも高活性であり、アナターゼ型酸化チタンを担体として用いた場合に比べても高活性であった。

【 0 0 7 4 】

次に、本発明のうち第三の発明について説明する。本発明において製造される担持酸化ルテニウム触媒とは、下記の工程を含み、ヒドラジン処理工程を含まない調製方法により調製された触媒である。

ルテニウム化合物担持工程：ルテニウム化合物をルチル結晶形を含有する酸化チタン担体に担持する工程

焼成工程：ルテニウム化合物担持工程で得られたものを、200℃以上600℃以下の温度範囲を用いることを特徴とし、酸化性ガス中、不活性ガス中又は還元性ガス中で焼成する工程

【 0 0 7 5 】

さらに、好ましくは、担持酸化ルテニウム触媒が下記の工程を含み、ヒドラジン処理工程を含まない調製方法により調製された触媒であって、製造された該触媒および該触媒を下記に示す50時間反応テスト後に取り出した触媒についてそれぞれ、下記の触媒活性試験方法で測定して得られた値をC(b)、D(b)とし、下記式(2)を充足する触媒である。

ルテニウム化合物担持工程：ルテニウム化合物をルチル結晶形を含有する酸化チタン担体に担持する工程

焼成工程：ルテニウム化合物担持工程で得られたものを、200℃以上600℃以下の温度範囲を用いることを特徴とし、酸化性ガス中、不活性ガス中又は還元性ガス中で焼成する工程

【 0 0 7 6 】

触媒活性試験方法：触媒2.3～2.5gを2mm球の市販の α -アルミナ担体10～20gとよく混合することにより触媒を希釈して石英製反応管（内径1

2 mm) に充填し、塩化水素ガスを $190 \sim 210 \text{ ml/min}$ 、酸素ガスを $190 \sim 210 \text{ ml/min}$ (いずれも 0°C 、1 気圧換算) 常圧下に供給する。石英反応管を電気炉で加熱し、内温 (ホットスポット) を $300 \pm 1^\circ\text{C}$ とする。反応開始 2.0 ± 1.0 時間後の時点で、反応管出口のガスを 30 質量% ヨウ化カリウム水溶液に流通させることによりサンプリングを行い、ヨウ素滴定法及び中和滴定法によりそれぞれ塩素の生成量及び未反応塩化水素量を測定する。次の式で求められた単位触媒質量当りの塩素生成活性を触媒活性とする。

【0077】

単位触媒質量当りの塩素生成活性 ($\text{mol/min} \cdot \text{g-触媒}$) = 単位時間当りの出口塩素生成量 (mol/min) / 触媒質量 (g)

【0078】

【数6】

$$0.79 \leq D(b) / C(b) \leq 1 \quad (2)$$

【0079】

$$\text{ただし } 3.0 \times 10^{-4} \text{ mol/min} \cdot \text{g-触媒} \leq C(b)$$

$C(b)$: 触媒 b について触媒活性試験方法によって求めた触媒活性。

$D(b)$: 以下に 50 時間反応テストの方法を示す。すなわち、担持酸化ルテニウム触媒 a および b を反応管の入口からを順に充填する。このとき、触媒 a および b の充填比率は質量比で 1 : 10 とする。次に、常圧下において、触媒の単位質量当り、1 時間に塩化水素ガスを $0.185 \sim 0.197 \text{ mol/g-cat} \cdot \text{h}$ 流通させ、同時に、酸素ガスを $0.092 \sim 0.098 \text{ mol/g-cat} \cdot \text{h}$ 流通させ、触媒 b のホットスポットを $360 \pm 1^\circ\text{C}$ に保ちながら 50 時間、反応を行う。 $D(b)$ は、反応後、触媒 b について触媒活性試験方法によって求めた触媒活性。ここで、触媒 a は、塩化水素を酸素によって酸化して塩素を生成する反応において、塩化水素と酸素のモル比を 1 として、 300°C で行う試験における単位触媒質量当たりの塩素の生成活性が、 $2 \times 10^{-4} \sim 3 \times 10^{-4} \text{ mol/min} \cdot \text{g-触媒}$ である担持酸化ルテニウム触媒である。また触媒 b は本発明によって製造される担持酸化ルテニウム触媒である。

【0080】

以下に具体的な触媒調製方法を説明する。すなわち、ルテニウム化合物担持工程では、本発明のうち第一の発明、第二の発明で説明した、ルテニウム化合物担持方法が用いられるが、担体として、本発明のうち第一の発明で説明した、ルチル結晶形を含有する酸化チタン担体が用いられる。

焼成工程では、本発明のうち第二の発明で説明した焼成方法が用いられる。すなわち、ルテニウム化合物担持工程で得られたものを、 200°C 以上 600°C 以下の温度範囲を用いることを特徴とし、酸化性ガス中、不活性ガス中又は還元性ガス中で焼成する方法で行われるが、好ましい焼成温度も、本発明のうち第二の発明で説明した温度が用いられる。

上記の、ルチル結晶形を含有する酸化チタン担体にルテニウム化合物を担持した後に焼成を行い、ヒドラジン処理工程を含まないで調製した触媒は、 $360 \pm 1^{\circ}\text{C}$ で反応を行った場合、反応前の触媒の活性試験結果に比べて、反応後の触媒の活性試験結果が、活性低下が少ないという特徴を有している。

【0081】

すなわち、触媒bについて触媒活性試験方法によって求めた触媒活性をC(b)とする。次に、触媒aおよびbを反応管の入口からを順に充填する。このとき、触媒aおよびbの充填比率は質量比で1:10とする。次に、常圧下において、触媒の単位質量当たり、1時間に塩化水素ガスを $0.185 \sim 0.197 \text{ mol/g-cat} \cdot \text{h}$ 流通させ、同時に、酸素ガスを $0.092 \sim 0.098 \text{ mol/g-cat} \cdot \text{h}$ 流通させ、触媒bのホットスポットを $360 \pm 1^{\circ}\text{C}$ に保ちながら50時間、反応を行う。ここで、触媒aは、塩化水素を酸素によって酸化して塩素を生成する反応において、塩化水素と酸素のモル比を1として、 300°C で行う試験における単位触媒質量当たりの塩素の生成活性が、 $2 \times 10^{-4} \sim 3 \times 10^{-4} \text{ mol/min} \cdot \text{g-触媒}$ である担持酸化ルテニウム触媒である。また触媒bは本発明によって製造される担持酸化ルテニウム触媒である。そして、反応後、触媒bについて触媒活性試験方法によって求めた触媒活性をD(b)とすると、 $D(b)/C(b)$ は0.79以上であるという特徴を有している。よって、ルチル結晶形を含有する酸化チタン担体にルテニウム化合物を担持した後に焼成を行い、ヒドラジン処理工程を含まないで調製した触媒は、好ましくは、D

(b) / C (b) が 0.79 以上であるという特徴を有し、さらに好ましくは、
D (b) / C (b) が 0.81 以上である触媒が用いられ、さらにより好ましくは、
D (b) / C (b) が 0.84 以上である触媒が用いられる。

C (b) については 3.0 以上であるが、好ましくは 3.5 以上が挙げられる。
以上の工程で製造された担持酸化ルテニウム触媒は高活性であった。

【0082】

本発明の触媒を用いて、塩化水素を酸素により酸化することにより塩素を得ることもできる。塩素を得るにあたり、反応方式としては固定床又は流動層等の流通方式があげられ、通常固定床気相流通方式、気相流動層流通方式などの気相反応が好ましく採用される。固定床式は反応ガスと触媒の分離が不要であり、原料ガスと触媒の接触を十分行うことができるので高転化率を達成できるなどの利点がある。また、流動層方式は反応器内の除熱を十分に行うことができ、反応器内の温度分布幅を小さくできる利点がある。

【0083】

反応温度は、高温の場合、高酸化状態のルテニウム酸化物の揮散が生じるのでより低い温度で反応することが望まれ、100～500℃が好ましく、より好ましくは200～380℃の範囲があげられる。反応圧は通常大気圧～50気圧程度である。酸素原料としては、空気をそのまま使用してもよいし、純酸素を使用してもよいが、好ましくは不活性な窒素ガスを装置外に放出する際に他の成分も同時に放出されるので不活性ガスを含まない純酸素があげられる。塩化水素に対する酸素の理論モル量は1/4モルであるが、理論量の0.1～10倍供給するのが通常である。また、触媒の使用量は、固定床気相流通方式の場合で、大気圧下原料塩化水素の供給速度との比GHSVで表わすと、通常10～20000h⁻¹程度である。

【0084】

【実施例】

以下に実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれら実施例より限定されるものではない。

【0085】

実施例1

次の方法により触媒を調製した。すなわち、酸化チタン粉末（堺化学(株)、STR-60R、100%ルチル結晶系）50.0gに純水35.3gと酸化チタンゾル（堺化学(株)CSB、 TiO_2 含量38質量%）6.6gを加え混練した。この混合物を1.5mmφのヌードル状に押出し成型した。次いで、空气中、60℃で2時間乾燥し、白色のヌードル状酸化チタン49.1gを得た。この操作と同様の操作を行い、合計105.0gの白色のヌードル状酸化チタンを得た。得られた固体を空气中で、室温から700℃まで2時間で昇温し、同温度で3時間焼成し、102.3g白色のヌードル状酸化チタンを得た。焼成後、ヌードル状固体を5mm程度の長さに切り揃えることにより、白色押出し状酸化チタン担体を得た。次いで、この担体100.0gに市販の塩化ルテニウム（ $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、Ru含量37.3質量%）12.75gと42.5gの純水に溶解して調製した水溶液を含浸し、60℃で2時間乾燥した。次いで、得られた固体21.6gを分取し、室温から200℃まで空気雰囲気下、1時間で昇温し、同温度で2時間焼成した。焼成したものを2N水酸化カリウム溶液13.3gと純水120g、ヒドラジン1水和物3.20gからなる溶液中に浸した。浸すと同時に発泡が起きた。155分後、上澄液を濾別により除去した。ついで、得られた固体に500mlの純水を加えて、30分間洗浄した後、濾別した。この操作を8回くりかえした。この時の1回目の洗浄液のpHは11.4、8回目の洗浄液のpHは7.4であった。濾別した固体に0.5mol/l塩化カリウム溶液50gを加えて攪拌した後に再び固体を濾別した。この操作を3回繰り返した。得られた固体を60℃で4時間乾燥し、黒色固体を得た。次いで、空气中で、室温から350℃まで1時間で昇温し、同温度で3時間焼成し20.9gの黒色固体を得た。焼成後、500mlの純水を加えて攪拌した後、固体を濾別した。この操作を6回繰り返す、洗液に硝酸銀水溶液を滴下し、塩化カリウムの残存していないことを確認した。次いで、この固体を60℃で4時間乾燥することにより、20.6gの黒色押出し状酸化チタン担持酸化ルテニウム触媒を得た。

【0086】

なお、酸化ルテニウム含量の計算値は、

$\text{RuO}_2 / (\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2) \times 100 = 5.9$ 質量%であった。

ルテニウム含量の計算値は、

$\text{Ru} / (\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2) \times 100 = 4.5$ 質量%であった。

このようにして得られた酸化チタン担持酸化ルテニウム触媒 2.5 g を 2 mm 球の市販の α -アルミナ担体 (ニッカトー (株) 製、SSA995) 10 g とよく混合することにより触媒を希釈して石英製反応管 (内径 12 mm) に充填し、塩化水素ガスを 192 ml/min、酸素ガスを 192 ml/min (いずれも 0℃、1 気圧換算) 常圧下に供給した。石英反応管を電気炉で加熱し、内温 (ホットスポット) を 300℃ とした。反応開始 2.0 時間後の時点で、反応管出口のガスを 30 質量% ヨウ化カリウム水溶液に流通させることによりサンプリングを行い、ヨウ素滴定法及び中和滴定法によりそれぞれ塩素の生成量及び未反応塩化水素量を測定した。

下式により求めた単位触媒質量当りの塩素の生成活性は $11.0 \times 10^{-4} \text{ mol} / \text{min} \cdot \text{g}$ - 触媒であった。

単位触媒質量当りの塩素生成活性 ($\text{mol} / \text{min} \cdot \text{g}$ - 触媒) = 単位時間当りの出口塩素生成量 (mol / min) / 触媒質量 (g)

【0087】

実施例 2

次の方法により触媒を調製した。すなわち、酸化チタン粉末 (堺化学 (株)、STR-60R、100% ルチル結晶系) 60.0 g に純水 44.8 g と 38% 酸化チタンゾル (堺化学 (株)、CSB) 7.9 g からなる混合溶液を添加し、混合した。次に室温下に乾燥しながらよく混練した。この混合物を 1.5 mm ϕ のヌードル状に押し出し成型した。次いで、空气中、60℃ で 4 時間乾燥し、58.0 g の白色のヌードル状酸化チタンを得た。得られた固体を空气中で、室温から 700℃ まで 1.9 時間で昇温し、同温度で 3 時間焼成し、白色のヌードル状酸化チタン 56.5 g を得た。焼成後、ヌードル状固体を 5 mm 程度の長さに切り揃えることにより、白色押し出し状酸化チタン担体を得た。次いで、この担体 20.0 g に市販の塩化ルテニウム ($\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、Ru 含量 38.2 質量%) 2.39 g を 10.4 g の純水に溶解して調製した水溶液を含浸し、室温で一晩

静置した。次に、60℃で2時間乾燥した。次いで、得られた固体を、室温から350℃まで空気流通下(200ml/min)、1.8時間で昇温し、同温度で2時間焼成することにより20.9gの黒色押出し状酸化チタン担持酸化ルテニウム触媒を得た。

なお、酸化ルテニウム含量の計算値は、

$$\text{RuO}_2 / (\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2) \times 100 = 5.6 \text{ 質量\% であった。}$$

ルテニウム含量の計算値は、

$$\text{Ru} / (\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2) \times 100 = 4.3 \text{ 質量\% であった。}$$

このようにして得られた触媒を触媒bとした。

【0088】

EXAFSの測定方法

触媒bのRu-K吸収端EXAFSの測定は、高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所放射光実験施設ビームライン10B(BL-10B)のXAFS測定装置で実施した。Si(311)チャンネルカット分光結晶を用い、入射X線強度(I₀)は検出ガスにArを使用した17cmのイオンチェンバー、透過光強度(I_t)は、Krを使用した31cmのイオンチェンバーを用いて、常温下で測定した。また、この際の測定領域、即定点の間隔、及び測定点1点当りの積算時間の設定は以下の通りである。

【0089】

入射X線のエネルギー(E)が21590eVから22040eVまでの区間を、6.43eV間隔で各点1秒積算(測定点数は70点)

入射X線のエネルギー(E)が22040eVから22190eVまでの区間を、1eV間隔で各点1秒積算(測定点数は150点)

入射X線のエネルギー(E)が22190eVから22590eVまでの区間を、2.5eV間隔で各点2秒積算(測定点数は160点)

入射X線のエネルギー(E)が22590eVから23190eVまでの区間を、6eV間隔で各点2秒積算(測定点数は101点)。なお、エネルギーの校正は、金属銅のK吸収端のX線吸収端近傍構造(XANES; X-ray Absorption Near-Edge Structure)スペクトルにおい

て現れるプレッジピークのエネルギー値(8980.3 eV)の位置において、分光結晶の角度を24.934度として行った。

【0090】

EXAFSの解析方法

触媒bの吸収端のエネルギーE₀は、二酸化ルテニウムのK吸収端エネルギーE₀と同じ22123 eVとした。なお、E₀は、X線吸収端付近のスペクトルにおいて、その一階微分係数が最大となるエネルギー値の事である。

吸収端よりも低いエネルギー域の吸収係数にVictoreenの式($A\lambda^3 - B\lambda^4 + C$; λ は入射X線の波長、A, B, Cは任意の定数)を最小自乗法で当てはめて決定したバックグラウンドを差し引き、引き続いて重み付きCubic Spline法により孤立原子の吸光度を見積もり、EXAFS関数 $\chi(k)$ を抽出した。なお、 k は $5.123 \times (E - E_0)^{1/2}$ で定義される光電子の波数の事で、このときの k の単位は nm^{-1} である。

最後に、 k^3 で重み付けしたEXAFS関数 $k^3\chi(k)$ を、 k が 27 nm^{-1} から 159 nm^{-1} の範囲でフーリエ変換して動径分布関数を求めた。なお、フーリエ変換の窓関数にはHanning関数を、窓幅には 0.5 nm^{-1} を用いた。

【0091】

粒子径10 nm以上の二酸化ルテニウムとしては、NEケムキャット製(RuO₂: 平均粒径25.9 nm)を用い、上記触媒bと同様にしてEXAFSの動径分布関数を求めた。

動径分布関数の0.32 nm付近のピークに対し、触媒bの強度を分子とし、粒子径10 nm以上の二酸化ルテニウムのピーク強度を分母として、ピーク強度比率A(b)を求めたところ、値0.69を得た。

【0092】

このようにして得られた酸化チタン担持酸化ルテニウム触媒2.5 gを実施例1と同様に反応管に充填し、実施例1に準拠して反応を行った。反応開始1.8時間後の時点での単位触媒質量当りの塩素の生成活性は $6.55 \times 10^{-4} \text{ mol/min} \cdot \text{g-触媒}$ であった。

次の方法により触媒を調製した。すなわち、市販の α -アルミナ粉末(住友化

学工業(株)AES-12)30.1gと塩化ルテニウム($\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、Ru含量37.3質量%)1.62gと3.0gの純水およびアルミナゾル(日産化学社製、アルミナゾル200)8.53gをよく混合した。混合したものに室温で乾燥空気を吹きかけ、担体が適当な粘度になるまで乾燥した。この混合物を1.5mmφのヌードル状に押出し成型した。次いで、空气中、60℃で4時間乾燥し、茶色のヌードル状塩化ルテニウム- α -アルミナを得た。得られた固体を空气中で、室温から350℃まで1時間で昇温し、同温度で3時間焼成し、25.8gの灰色のヌードル状の α -アルミナ担持酸化ルテニウム触媒を得た。

なお、酸化ルテニウム含量の計算値は、

$$\text{RuO}_2 / (\text{RuO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3) \times 100 = 2.5 \text{ 質量\%} \text{であった。}$$

ルテニウム含量の計算値は、

$$\text{Ru} / (\text{RuO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3) \times 100 = 1.9 \text{ 質量\%} \text{であった。}$$

このようにして得られた触媒と同様の調製法で調製した触媒を触媒aとした。

すなわち、触媒a 2.5gを実施例1と同様に反応管に充填し、実施例1に準拠して反応を行った。反応開始2.0時間後の時点での単位触媒質量当りの塩素の生成活性は $2.18 \times 10^{-4} \text{ mol/min} \cdot \text{g}$ -触媒であった。

【0093】

次に、B(b)を測定するためにテスト反応を行った。すなわち石英反応管(内径14mm)に反応管の入口から触媒a 0.25gを希釈剤せずに充填し、触媒b 2.50gを2mm球の市販の α -アルミナ担体(ニッカトー(株)製、SSA995)20gとよく混合することにより触媒を希釈して充填した。塩化水素ガスを 192 ml/min (0.51モル/hr)、酸素ガスを 96 ml/min (0.26モル/hr)(いずれも0℃、1気圧換算)常圧下に供給した。石英反応管を電気炉で加熱し、触媒層の温度を $320 \sim 360 \pm 1^\circ\text{C}$ の範囲とし、触媒bのホットスポットを $360 \pm 1^\circ\text{C}$ とした。以上の条件で50時間反応を継続した後、触媒bを抜出した。抜き出した触媒bについて塩素の生成活性を測定した。

すなわち、抜き出した触媒b 2.5gを実施例1と同様に反応管に充填し、実

施例 1 に準拠して反応を行った。反応開始 3.0 時間後の時点での単位触媒質量当りの塩素の生成活性は $5.75 \times 10^{-4} \text{ mol/min} \cdot \text{g}$ 触媒であった。

反応前の触媒 b について EXAFS 法から A (b) を求めたのと同様の方法で、反応後の触媒 b のピーク強度比率 B (b) を求めたところ、値 0.80 を得た。これらから、 $B(b)/A(b) = 1.16$ となった。

また、触媒の初期活性と 50 時間反応後の活性の比は $D(b)/C(b) = 0.88$ となった。

【0094】

実施例 3

次の方法により触媒を調製した。すなわち、酸化チタン粉末（堺化学(株)、STR-60R、100%ルチル結晶系）800g と有機バインダー 16g をよく混合した。混合したものに純水 360g と 38% 酸化チタンゾル（堺化学(株)、CSB）133g からなる混合溶液を添加し、混合した。次によく混練した。この混合物を 1.5mmφ のヌードル状に押出し成型した。次いで、空气中、110℃ で 14 時間乾燥し、白色のヌードル状酸化チタンを得た。ヌードル状固体を 5~3mm 程度の長さになり切り揃えることにより、白色の酸化チタンを得た。得られた固体のうち 450g を分取し、空气中で、室温から 700℃ まで 3 時間で昇温し、同温度で 3 時間焼成した。焼成後、白色押出し状酸化チタン担体を 434g 得た。次いで、この担体 50.0g に市販の塩化ルテニウム ($\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、Ru 含量 39.6 質量%) 5.78g を純水に溶解して 23.5ml とした水溶液を含浸し、室温で 3 時間放置した。次に、60℃ で 20 分間乾燥した。次いで、110℃ で 14 時間乾燥した。次いで、得られた固体 54.7g を、室温から 300℃ まで空気流通下 (1l/min)、2.0 時間で昇温し、同温度で 2 時間焼成することにより 52.8g の黒色押出し状酸化チタン担持酸化ルテニウム触媒を得た。

なお、酸化ルテニウム含量の計算値は、

$$\text{RuO}_2 / (\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2) \times 100 = 5.65 \text{ 質量\% であった。}$$

ルテニウム含量の計算値は、

$$\text{Ru} / (\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2) \times 100 = 4.3 \text{ 質量\% であった。}$$

このようにして得られた触媒を触媒bとした。

【0095】

実施例2と同様に、EXAFS法によって触媒の動径分布関数のピーク強度比率A(b)を測定した。

動径分布関数の0.32nm付近のピークに対し、触媒bの強度を分子とし、粒子径10nm以上の二酸化ルテニウムのピーク強度を分母として、ピーク強度比率A(b)を求めたところ、値0.49を得た。

【0096】

このようにして得られた酸化チタン担持酸化ルテニウム触媒2.5gを実施例1と同様に反応管に充填し、実施例1に準拠して反応を行った。反応開始1.8時間後の時点での単位触媒質量当りの塩素の生成活性は $6.9 \times 10^{-4} \text{ mol} / \text{min} \cdot \text{g-触媒}$ であった。

【0097】

次に、B(b)を測定するためにテスト反応を行った。すなわち石英反応管（内径14mm）に反応管の入口から実施例2で使用した触媒と同様の触媒a0.25gを希釈剤せずに充填し、触媒b2.50gを2mm球の市販の α -アルミナ担体（ニッカトー(株)製、SSA995）20gとよく混合することにより触媒を希釈して充填した。塩化水素ガスを $192 \text{ ml} / \text{min}$ （0.51mol/hr）、酸素ガスを $96 \text{ ml} / \text{min}$ （0.26mol/hr）（いずれも0℃、1気圧換算）常圧下に供給した。石英反応管を電気炉で加熱し、触媒層の温度を $320 \sim 360 \pm 1^\circ \text{C}$ の範囲とし、触媒bのホットスポットを $360 \pm 1^\circ \text{C}$ とした。以上の条件で50時間反応を継続した後、触媒bを抜出した。

反応前の触媒bについてEXAFS法からA(b)を求めたのと同様の方法で、反応後の触媒bのピーク強度比率B(b)を求めたところ、値0.67を得た。これらから、 $B(b) / A(b) = 1.37$ となった。

【0098】

実施例4

次の方法により触媒を調製した。すなわち、酸化チタン粉末（堺化学(株)、STR-60R、100%ルチル結晶系）30.0gと酸化アルミニウム粉末（住

友化学工業（株）AES-12）30.0gをよく混合した。混合したものに純水22.6gと38%酸化チタンゾル（堺化学（株）、CSB）7.9gからなる混合溶液を添加し、混合した。次に室温下に乾燥しながらよく混練した。この混合物を1.5mmφのヌードル状に押出し成型した。次いで、空气中、60℃で2時間乾燥し、白色のヌードル状酸化チタンを得た。得られた固体のうち36.1gを分取し、空气中で、室温から600℃まで1.7時間で昇温し、同温度で3時間焼成し、白色のヌードル状酸化チタン35.4gを得た。焼成後、ヌードル状固体を5mm程度の長さに切り揃えることにより、白色押出し状酸化チタン担体を得た。次いで、この担体30.0gに市販の塩化ルテニウム（ $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、Ru含量38.2質量%）2.39gと7.00gの純水に溶解して調製した水溶液を含浸し、室温で一晩静置した。次に、60℃で2時間乾燥した。次いで、得られた固体を、室温から350℃まで空気流通下（200ml/min）、1.8時間で昇温し、同温度で2時間焼成することにより31.0gの黒色押出し状酸化チタン担持酸化ルテニウム触媒を得た。

なお、酸化ルテニウム含量の計算値は、

$\text{RuO}_2 / (\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2 + \alpha - \text{Al}_2\text{O}_3) \times 100 = 3.8$ 質量%であった。

ルテニウム含量の計算値は、

$\text{Ru} / (\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2 + \alpha - \text{Al}_2\text{O}_3) \times 100 = 2.9$ 質量%であった。
このようにして得られた触媒を触媒bとした。

【0099】

実施例2と同様に、EXAFS法によって触媒の動径分布関数のピーク強度比率A(b)を測定した。

動径分布関数の0.32nm付近のピークに対し、触媒bの強度を分子とし、粒子径10nm以上の二酸化ルテニウムのピーク強度を分母として、ピーク強度比率A(b)を求めたところ、値0.66を得た。

【0100】

このようにして得られた酸化チタン担持酸化ルテニウム触媒2.5gを実施例1と同様に反応管に充填し、酸素ガスを206ml/minで供給し、内温（ホ

ットスポット)を301℃とした以外は、実施例1に準拠して反応を行った。反応開始2.0時間後の時点での単位触媒質量当りの塩素の生成活性は $5.15 \times 10^{-4} \text{ mol/min} \cdot \text{g-触媒}$ であった。

【0101】

次に、テスト反応を行った。すなわち石英反応管(内径14mm)に反応管の入口から実施例2で使用した触媒と同様の触媒a 0.25gを希釈剤せずに充填し、触媒b 2.50gを2mm球の市販の α -アルミナ担体(ニッカトー(株)製、SSA995)20gとよく混合することにより触媒を希釈して充填した。塩化水素ガスを192ml/min(0.51mol/hr)、酸素ガスを96ml/min(0.26mol/hr)(いずれも0℃、1気圧換算)常圧下に供給した。石英反応管を電気炉で加熱し、触媒層の温度を320~360 \pm 1℃の範囲とし、触媒bのホットスポットを360 \pm 1℃とした。以上の条件で50時間反応を継続した後、触媒bを抜出した。抜き出した触媒bについて塩素の生成活性を測定した。

すなわち、抜き出した触媒b 2.5gを実施例1と同様に反応管に充填し、塩化水素ガスを190ml/min供給した以外は実施例1に準拠して反応を行った。反応開始2.0時間後の時点での単位触媒質量当りの塩素の生成活性は $4.1 \times 10^{-4} \text{ mol/min} \cdot \text{g-触媒}$ であった。

また、触媒の初期活性と50時間反応後の活性の比は $D(b)/C(b) = 0.80$ となった。

【0102】

実施例5

次の方法により触媒を調製した。すなわち、酸化チタン粉末(堺化学(株)、STR-60R、100%ルチル結晶系)30.0gと酸化アルミニウム粉末(住友化学工業(株)AES-12)30.0gをよく混合した。混合したものに純水22.5gと38%酸化チタンゾル(堺化学(株)、CSB)7.9gからなる混合溶液を添加し、混合した。次によく混練した。この混合物を1.5mm ϕ のヌードル状に押し出し成型した。次いで、空气中、60℃で4時間乾燥し、白色のヌードル状酸化チタンを得た。空气中で、室温から600℃まで1.7時間で昇

温し、同温度で3時間焼成し、白色のヌードル状酸化チタン54.8gを得た。焼成後、ヌードル状固体を5mm程度の長さに切り揃えることにより、白色押し状酸化チタン担体を得た。次いで、この担体45.0gに市販の塩化ルテニウム($\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、Ru含量38.2質量%)3.53gを15.6gの純水に溶解して調製した水溶液を含浸し、室温で一晩静置した。次に、60℃で2時間乾燥した。次いで、得られた固体48.5gのうち21gを、室温から300℃まで空気流通下(200ml/min)、1.5時間で昇温し、同温度で2時間焼成することにより20.2gの黒色押し状酸化チタン担持酸化ルテニウム触媒を得た。

なお、酸化ルテニウム含量の計算値は、

$\text{RuO}_2 / (\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2 + \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3) \times 100 = 3.8\text{質量\%}$ であった。

ルテニウム含量の計算値は、

$\text{Ru} / (\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2 + \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3) \times 100 = 2.9\text{質量\%}$ であった。
このようにして得られた触媒を触媒bとした。

【0103】

実施例2と同様に、EXAFS法によって触媒の動径分布関数のピーク強度比率A(b)を測定した。

動径分布関数の0.32nm付近のピークに対し、触媒bの強度を分子とし、粒子径10nm以上の二酸化ルテニウムのピーク強度を分母として、ピーク強度比率A(b)を求めたところ、値0.49を得た。

【0104】

このようにして得られた酸化チタン担持酸化ルテニウム触媒2.5gを実施例1と同様に反応管に充填し、塩化水素ガスを193ml/min供給した以外は実施例1に準拠して反応を行った。反応開始2.2時間後の時点での単位触媒質量当りの塩素の生成活性は $5.5 \times 10^{-4} \text{mol/min} \cdot \text{g-触媒}$ であった。

【0105】

次に、テスト反応を行った。すなわち石英反応管(内径14mm)に反応管の入口から実施例2で使用した触媒と同様の触媒a0.25gを希釈剤せずに充填

し、触媒 b 2.50 g を 2 mm 球の市販の α -アルミナ担体（ニッカトー（株）製、SSA995）20 g とよく混合することにより触媒を希釈して充填した。塩化水素ガスを 192 ml/min（0.51 モル/hr）、酸素ガスを 96 ml/min（0.26 モル/hr）（いずれも 0℃、1 気圧換算）常圧下に供給した。石英反応管を電気炉で加熱し、触媒層の温度を 320～360±1℃の範囲とし、触媒 b のホットスポットを 360±1℃とした。以上の条件で 50 時間反応を継続した後、触媒 b を抜出した。抜き出した触媒 b について塩素の生成活性を測定した。

すなわち、抜き出した触媒 b 2.5 g を 2 mm 球の市販の α -アルミナ担体 20 g とよく混合することにより触媒を希釈して石英製反応管に充填した以外は実施例 1 に準拠して反応を行った。反応開始 1.8 時間後の時点での単位触媒質量当りの塩素の生成活性は 4.5×10^{-4} mol/min·g-触媒であった。

また、触媒の初期活性と 50 時間反応後の活性の比は $D(b)/C(b) = 0.81$ となった。

【0106】

実施例 6

次の方法により触媒を調製した。すなわち、酸化チタン粉末（堺化学（株）、STR-60R、100%ルチル結晶系）510 g と酸化アルミニウム粉末（住友化学工業（株）AES-12）990 g と有機バインダー 15 g をよく混合した。混合したものに純水 371 g と 38%酸化チタンゾル（堺化学（株）、CSB）197 g からなる混合溶液を添加し、混合した。次によく混練した。この混合物を 1.5 mm ϕ のヌードル状に押し出し成型した。次いで、空气中、110℃で 14 時間乾燥し、白色のヌードル状酸化チタンを得た。ヌードル状固体を 3～5 mm 程度の長さに切り揃えることにより、白色の酸化チタンを得た。得られた固体のうち 450 g を分取し、空气中で、室温から 600℃まで 3.0 時間で昇温し、同温度で 3 時間焼成し、白色の酸化チタン 443 g を得た。次いで、この担体 50.0 g に市販の塩化ルテニウム（ $RuCl_3 \cdot nH_2O$ 、Ru 含量 39.6 質量%）1.96 g を純水に溶解して 13.4 ml とした水溶液を含浸し、室温で 3 時間放置した。次に、60℃で 20 分間乾燥した。次いで、110℃で 14 時

間乾燥した。次いで、得られた固体 52.7 g を、室温から 300℃まで空気流通下 (1 l/min)、2.0 時間で昇温し、同温度で 2 時間焼成することにより 50.8 g の黒色押し出し状酸化チタン担持酸化ルテニウム触媒を得た。

なお、酸化ルテニウム含量の計算値は、

$$\text{RuO}_2 / (\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2 + \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3) \times 100 = 2.0 \text{ 質量\%}$$
であった。

ルテニウム含量の計算値は、

$$\text{Ru} / (\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2 + \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3) \times 100 = 1.5 \text{ 質量\%}$$
であった。
このようにして得られた触媒を触媒 b とした。

【0107】

このようにして得られた酸化チタン担持酸化ルテニウム触媒 2.5 g を実施例 1 と同様に反応管に充填し、内温 (ホットスポット) を 299℃とした以外は、実施例 1 に準拠して反応を行った。反応開始 2.1 時間後の時点での単位触媒質量当りの塩素の生成活性は $3.83 \times 10^{-4} \text{ mol/min} \cdot \text{g-触媒}$ であった。

【0108】

次に、テスト反応を行った。すなわち石英反応管 (内径 14 mm) に反応管の入口から実施例 2 で使用した触媒と同様の触媒 a 0.25 g を希釈剤せずに充填し、触媒 b 2.50 g を 2 mm 球の市販の α -アルミナ担体 (ニッカトー (株) 製、SSA995) 20 g とよく混合することにより触媒を希釈して充填した。塩化水素ガスを 192 ml/min (0.51 モル/hr)、酸素ガスを 96 ml/min (0.26 モル/hr) (いずれも 0℃、1 気圧換算) 常圧下に供給した。石英反応管を電気炉で加熱し、触媒層の温度を $320 \sim 360 \pm 1^\circ\text{C}$ の範囲とし、触媒 b のホットスポットを $360 \pm 1^\circ\text{C}$ とした。以上の条件で 50 時間反応を継続した後、触媒 b を抜出した。抜き出した触媒 b について塩素の生成活性を測定した。

すなわち、抜き出した触媒 b 2.5 g を実施例 1 と同様に反応管に充填し、塩化水素ガスを 190 ml/min 供給した以外は実施例 1 に準拠して反応を行った。反応開始 2.0 時間後の時点での単位触媒質量当りの塩素の生成活性は 3.

$2.6 \times 10^{-4} \text{ mol/min} \cdot \text{g}$ —触媒であった。

また、触媒の初期活性と50時間反応後の活性の比は $D(b)/C(b) = 0.85$ となった。

【0109】

比較例1

次の方法により触媒を調製した。すなわち、市販の塩化ルテニウム水和物 ($\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、Ru 含量 35.5 質量%) 0.70g を純水 4.0g に溶解した。水溶液をよく攪拌した後、12~18.5 メッシュにそろえ、空气中 500℃ で1時間乾燥したシリカ (富士シリシア (株) 製キャリアクト G-10) 5.0g に滴下して加え、塩化ルテニウムを含浸担持した。担持したものを 100 ml/min の窒素気流下、室温から 100℃ まで 30 分で昇温し、同温度で 2 時間乾燥した後、室温まで放冷し、黒色固体を得た。得られた固体を 100 ml/min の空気気流下、室温から 250℃ まで 1 時間 30 分で昇温し、同温度で 3 時間乾燥した後、室温まで放冷し、5.37g の黒色のシリカ担持塩化ルテニウム触媒を得た。なお、ルテニウム含量の計算値は、

$$\text{Ru} / (\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{SiO}_2) \times 100 = 4.5 \text{ 質量\%} \text{ であった。}$$

この様にして得られたシリカ担持塩化ルテニウム触媒 2.5g を α -アルミナ担体で希釈せず、実施例1と同様に反応管に充填し、塩化水素をガスを 202 ml/min 、酸素ガスを 213 ml/min で流通させたこと以外は実施例1に準拠して反応を行った。反応開始 1.7 時間後の時点での単位触媒質量当りの塩素の生成活性は $0.49 \times 10^{-4} \text{ mol/min} \cdot \text{g}$ —触媒であった。

【0110】

比較例2

次の方法により触媒を調製した。すなわち、球状酸化チタン (堺化学工業 (株) 製、CS-300) を乳鉢で粉碎し、粉状にしたもの 8.0g と二酸化ルテニウム粉 (NEケムキャット (株) 製) 0.53g とを乳鉢ですりつぶしながらよく混合した後、12~18.5 メッシュに成形して、酸化ルテニウム酸化チタン混合触媒を得た。なお、酸化ルテニウム含量の計算値は 6.2 質量% であった。ルテニウム含量の計算値は 4.7 質量% であった。

この様にして得られた酸化ルテニウム酸化チタン混合触媒 2.5 g を 12 ~ 18.5 メッシュにそろえた酸化チタン担体 5 g とよく混合することにより触媒を希釈して石英製反応管（内径 12 mm）に充填し、塩化水素ガスを 199 ml/min、酸素ガスを 194 ml/min で流通させ、内温を 299℃ とした以外は実施例 1 に準拠して行った。反応開始 2.3 時間後の時点での単位触媒質量当りの塩素の生成活性は、 $0.83 \times 10^{-4} \text{ mol/min} \cdot \text{g-触媒}$ であった。

【0111】

比較例 3

次の方法により触媒を調製した。すなわち、市販のオルトけい酸テトラエチル 41.7 g を 186 ml のエタノールに溶解し、室温で攪拌しながらチタニウムテトライソプロポキシド 56.8 g を注加し、室温で 30 分間攪拌した。次に、233 ml の純水に酢酸 0.14 g を溶解することで調製した 0.01 mol/l 酢酸水溶液にエタノール 93 ml をよく混合した水溶液を上記溶液に滴下した。滴下するに従って白色の沈殿を生成した。滴下終了後、同じく室温で 30 分間攪拌した後、攪拌したまま加熱し 102℃ のオイルバス上で 1 時間リフラックスさせた。この時の液温は 80℃ であった。次に、この液を放冷した後ガラスフィルターで濾過し、500 ml の純水で洗浄し、再度濾過した。この操作を 2 回繰り返した後、空气中 60℃ で 4 時間乾燥し、室温 ~ 550℃ まで 1 時間で昇温し同温度で 3 時間焼成することにより、27.4 g の白色な固体を得た。得られた固体を粉砕し、チタニアシリカ粉末を得た。

得られたチタニアシリカ粉末 8.0 g に市販の塩化ルテニウム水和物 ($\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、Ru 含量 35.5 質量%) 1.13 g を純水 8.2 g に溶解した液を含浸させた後、空气中 60℃ で 1 時間乾燥し、塩化ルテニウムを担持した。次に担持したものを水素 50 ml/min、窒素 100 ml/min の混合気流下、室温から 300℃ まで 1 時間 30 分で昇温し、同温度で 1 時間還元した後、室温まで放冷し、灰褐色のチタニアシリカ担持金属ルテニウム粉末 8.4 g を得た。

得られたチタニアシリカ担持金属ルテニウム粉末 8.4 g を 100 ml/min の空気気流下で、室温から 600℃ まで 3 時間 20 分で昇温し、同温度で 3 時

間焼成することにより、8.5gの灰色の粉末を得た。得られた粉末を成形し、12～18.5メッシュとすることで、チタニアシリカ担持酸化ルテニウム触媒を得た。なお、酸化ルテニウム含量の計算値は、

$$\text{RuO}_2 / (\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2 + \text{SiO}_2) \times 100 = 6.2 \text{ 質量\% であった。}$$

ルテニウム含量の計算値は、

$$\text{Ru} / (\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2 + \text{SiO}_2) \times 100 = 4.7 \text{ 質量\% であった。}$$

この様にして得られたチタニアシリカ担持酸化ルテニウム触媒2.5gを α -アルミナ担体で希釈せず、実施例1と同様に反応管に充填し、塩化水素ガスを180ml/min、酸素ガスを180ml/minで流通させた以外は実施例1の反応方法に準拠して行った。反応開始1.8時間後の時点での単位触媒質量当りの塩素の生成活性は $0.46 \times 10^{-4} \text{ mol/min} \cdot \text{g-触媒}$ であった。

【0112】

比較例4

次の方法により触媒を調製した。すなわち、1～2mm ϕ の球形の酸化チタン担体（堺化学工業製、CS-300S-12）10.1gに、あらかじめ市販の塩化ルテニウム（ $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、Ru含量37.3質量%）1.34gを3.7gの純水に溶解して調製した水溶液を含浸し、次に、空气中60℃で4時間乾燥した。黒褐色の固体が得られた。この固体を水素還元するために、水素（20ml/min）と窒素（200ml/min）の混合気流下室温から250℃まで2時間で昇温し、同温度で8時間還元した。還元後、10.3gの黒色固体が得られた。次に、得られた固体を空气中で350℃まで1時間で昇温し、同温度で3時間焼成した。10.6gの黒色の酸化チタン担持酸化ルテニウム触媒が得られた。なお、酸化ルテニウム含量の計算値は、

$$\text{RuO}_2 / (\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2) \times 100 = 6.1 \text{ 質量\% であった。}$$

ルテニウム含量の計算値は、

$$\text{Ru} / (\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2) \times 100 = 4.7 \text{ 質量\% であった。}$$

この様にして得られた酸化チタン担持酸化ルテニウム触媒2.5gと1～2mm ϕ の球状の酸化チタン（CS-300S-12堺化学工業(株)）5gをよく混合することにより触媒を希釈し、を実施例1と同様に反応管に充填し、塩化水素

ガスを 187 ml/min 、酸素ガスを 199 ml/min で流通させた以外は実施例 1 に準拠して行った。反応開始 2.0 時間後の時点での単位触媒質量当りの塩素の生成活性は $2.89 \times 10^{-4} \text{ mol/min} \cdot \text{g-触媒}$ であった。

【0113】

比較例 5

次の方法により触媒を調製した。すなわち、 $1 \sim 2 \text{ mm} \phi$ の球形の 5 質量%担持金属ルテニウム酸化チタン触媒 10.0 g (N. E. ケムキャット社製) に、 0.5 mol/l 塩化カリウム水溶液を触媒の表面に水が浮き出るまで含浸した後、空气中 60°C で、1 時間乾燥した。この操作を 2 回繰り返した。塩化カリウム水溶液の含浸量は 1 回目 3.31 g 、2 回目 3.24 g で合計は 6.55 g であった。塩化カリウムとルテニウムのモル比の計算値は 0.66 であった。乾燥したものを空气中で 350°C まで 1 時間で昇温し、同温度で 3 時間焼成した。次に、得られた固体を 500 ml の純水で 30 分間洗浄し濾別した。この操作を 5 回繰り返した。濾液に硝酸銀水溶液を滴下して、塩化カリウムが残存していないことを確認した。洗浄した後、固体を 60°C で 4 時間乾燥して、黒色の球状酸化チタン担持酸化ルテニウム触媒 9.9 g が得られた。

なお、酸化ルテニウム含量の計算値は、

$$\text{RuO}_2 / (\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2) \times 100 = 6.6 \text{ 質量\% であった。}$$

ルテニウム含量の計算値は、

$$\text{Ru} / (\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2) \times 100 = 5.0 \text{ 質量\% であった。}$$

このようにして得られた酸化チタン担持酸化ルテニウム触媒 2.5 g と $1 \sim 2 \text{ mm} \phi$ の球状の酸化チタン (CS-300S-12 堺化学工業(株)) 5 g をよく混合することにより触媒を希釈し、実施例 1 と同様に反応管に充填し、塩化水素ガスを 187 ml/min 、酸素ガスを 199 ml/min で流通させた以外は実施例 1 の反応方法に準拠して行った。反応開始 2.0 時間後の時点での単位触媒質量当りの塩素の生成活性は $4.03 \times 10^{-4} \text{ mol/min} \cdot \text{g-触媒}$ であった。

【0114】

比較例 6

次の方法により触媒を調製した。すなわち、酸化チタン粉末（堺化学(株)、STR-60R、100%ルチル結晶系）50.0gに純水35.1gと酸化チタンソル（堺化学(株)CSB、 TiO_2 含量38質量%）6.6gを加え混練した。この混合物を1.5mmφのヌードル状に押し出し成型した。次いで、空气中、60℃で2時間乾燥し、白色のヌードル状酸化チタン40.2gを得た。この操作同様の操作を行い、合計80.7gの白色のヌードル状酸化チタンを得た。得られた固体を空气中で、室温から700℃まで1.9時間で昇温し、同温度で3時間焼成し、白色のヌードル状酸化チタンを得た。焼成後、ヌードル状固体を5mm程度の長さに切り揃えることにより、白色押し出し状酸化チタン担体を得た。次いで、この担体20.0gに市販の塩化ルテニウム（ $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、Ru含量37.3質量%）2.55gを8.65gの純水に溶解して調製した水溶液を含浸し、60℃で2時間乾燥した。次いで、得られた固体を2N水酸化カリウム溶液13.2gと純水120g、ヒドラジン1水和物3.21gからなる溶液中に浸した。浸すと同時に発泡が起きた。60分後、上澄液を濾別により除去した。ついで、得られた固体に500mlの純水を加えて、30分間洗浄した後、濾別した。この操作を5回くりかえした。この時の1回目の洗浄液のpHは9.0、5回目の洗浄液のpHは6.3であった。濾別した固体に0.5mol/l塩化カリウム溶液50gを加えて攪拌した後に再び固体を濾別した。この操作を3回繰り返した。得られた固体を60℃で4時間乾燥し、21.0gの黒色固体を得た。次いで、空气中で、室温から350℃まで1時間で昇温し、同温度で3時間焼成し20.5gの黒色固体を得た。焼成後、500mlの純水を加えて攪拌した後、固体を濾別した。この操作を5回繰り返し、洗液に硝酸銀水溶液を滴下し、塩化カリウムの残存していないことを確認した。次いで、この固体を60℃で4時間乾燥することにより、黒色押し出し状酸化チタン担持酸化ルテニウム触媒を得た。

なお、酸化ルテニウム含量の計算値は、

$$\text{RuO}_2 / (\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2) \times 100 = 5.9 \text{ 質量\% であった。}$$

ルテニウム含量の計算値は、

$$\text{Ru} / (\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2) \times 100 = 4.5 \text{ 質量\% であった。}$$

【0115】

実施例2と同様に、EXAFS法によって触媒の動径分布関数のピーク強度比率A(b)を測定した。

動径分布関数の0.32nm付近のピークに対し、触媒bの強度を分子とし、粒子径10nm以上の二酸化ルテニウムのピーク強度を分母として、ピーク強度比率A(b)を求めたところ、値0.41を得た。

このようにして得られた酸化チタン担持酸化ルテニウム触媒2.5gを実施例1と同様に反応管に充填し、内温(ホットスポット)を299℃とした以外は実施例1に準拠して反応を行った。反応開始2.7時間後の時点での単位触媒質量当りの塩素の生成活性は $8.75 \times 10^{-4} \text{ mol/min} \cdot \text{g-触媒}$ であった。

【0116】

次に、B(b)を測定するためにテスト反応を行った。すなわち石英反応管(内径14mm)に反応管の入口から実施例2で使用した触媒と同様の触媒a0.25gを希釈剤せずに充填し、触媒b2.50gを2mm球の市販の α -アルミナ担体(ニッカトー(株)製、SSA995)20gとよく混合することにより触媒を希釈して充填した。塩化水素ガスを192ml/min(0.51mol/hr)、酸素ガスを96ml/min(0.26mol/hr)(いずれも0℃、1気圧換算)常圧下に供給した。石英反応管を電気炉で加熱し、触媒層の温度を320~360 \pm 1℃の範囲とし、触媒bのホットスポットを360 \pm 1℃とした。以上の条件で50時間反応を継続した後、触媒bを抜出した。抜き出した触媒bについて塩素の生成活性を測定した。

すなわち、抜き出した触媒b2.5gを実施例1と同様に反応管に充填し、2mm球の市販の α -アルミナ担体20gとよく混合することにより触媒を希釈して石英製反応管に充填した以外は実施例1に準拠して反応を行った。反応開始2.0時間後の時点での単位触媒質量当りの塩素の生成活性は $6.5 \times 10^{-4} \text{ mol/min} \cdot \text{g-触媒}$ であった。

反応前の触媒bについてEXAFS法からA(b)を求めたのと同様の方法で、反応後の触媒bのピーク強度比率B(b)を求めたところ、値0.62を得た。これらから、 $B(b)/A(b) = 1.51$ となった。

また、触媒の初期活性と50時間反応後の活性の比は $D(b)/C(b) = 0.74$ となった。

【0117】

比較例7

次の方法により触媒を調製した。すなわち、酸化チタン粉末（堺化学(株)、STR-60R、100%ルチル結晶系）25.0gと酸化アルミニウム粉末（住友化学工業(株)AL-31）25.0gをよく混合した。混合したものに純水18.9gと酸化チタンゾル（堺化学(株)CSB、 TiO_2 含量38質量%）6.6gを加え混練した。この混合物を1.5mmφのヌードル状に押出し成型した。次いで、空气中、60℃で2時間乾燥し、白色のヌードル状酸化チタン47.1gを得た。得られた固体のうち24.5gを分取し、空气中で、室温から600℃まで1.7時間で昇温し、同温度で3時間焼成し、白色のヌードル状酸化チタンを得た。焼成後、ヌードル状固体を5mm程度の長さに切り揃えることにより、白色押出し状酸化チタン担体を得た。次いで、この担体20.0gに市販の塩化ルテニウム（ $RuCl_3 \cdot nH_2O$ 、Ru含量37.3質量%）0.805gを5.82gの純水に溶解して調製した水溶液を含浸し、60℃で2時間乾燥した。乾燥したものを2N水酸化カリウム溶液4.2gと純水120g、ヒドラジン1水和物1.03gからなる溶液中に浸した。浸すと同時に発泡が起きた。60分後、上澄液を濾別により除去した。ついで、得られた固体に500mlの純水を加えて、30分間洗浄した後、濾別した。この操作を5回くりかえした。この時の1回目の洗浄液のpHは9.0、5回目の洗浄液のpHは6.5であった。濾別した固体に0.5mol/l塩化カリウム溶液50gを加えて攪拌した後、再び固体を濾別した。この操作を3回繰り返した。得られた固体を60℃で4時間乾燥し、黒色固体を得た。次いで、空气中で、室温から350℃まで1時間で昇温し、同温度で3時間焼成し黒色固体を得た。焼成後、500mlの純水を加えて攪拌した後、固体を濾別した。この操作を5回繰り返し、洗液に硝酸銀水溶液を滴下し、塩化カリウムの残存していないことを確認した。次いで、この固体を60℃で4時間乾燥することにより、20.2gの黒色押出し状酸化チタン担持酸化ルテニウム触媒を得た。

なお、酸化ルテニウム含量の計算値は、

$$\text{RuO}_2 / (\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2 + \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3) \times 100 = 1.9 \text{ 質量\%}$$
であつた。

ルテニウム含量の計算値は、

$$\text{Ru} / (\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2 + \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3) \times 100 = 1.5 \text{ 質量\%}$$
であつた。

【0118】

このようにして得られた酸化チタン担持酸化ルテニウム触媒 2.5 g を実施例 1 と同様に反応管に充填し、実施例 1 に準拠して反応を行った。

【0119】

次に、テスト反応を行った。すなわち石英反応管（内径 14 mm）に反応管の入口から実施例 2 で使用した触媒と同様の触媒 a 0.25 g を希釈剤せずに充填し、触媒 b 2.50 g を 2 mm 球の市販の α -アルミナ担体（ニッカトー（株）製、SSA995）20 g とよく混合することにより触媒を希釈して充填した。塩化水素ガスを 192 ml/min（0.51 モル/hr）、酸素ガスを 96 ml/min（0.26 モル/hr）（いずれも 0℃、1 気圧換算）常圧下に供給した。石英反応管を電気炉で加熱し、触媒層の温度を 320～360±1℃の範囲とし、触媒 b のホットスポットを 360±1℃とした。以上の条件で 50 時間反応を継続した後、触媒 b を抜出した。抜き出した触媒 b について塩素の生成活性を測定した。

すなわち、抜き出した触媒 b 2.5 g を実施例 1 と同様に反応管に充填し、実施例 1 に準拠して反応を行った。

【0120】

【発明の効果】

以上説明したとおり、本発明により、担持酸化ルテニウム触媒の製造方法であつて、活性が高く、より少量の触媒でより低い反応温度で目的物質を製造可能な、また、触媒の活性低下の少ない、担持酸化ルテニウム触媒が提供でき、塩化水素を酸素によって酸化する塩素の有利な製造等に寄与する。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 より少量の触媒でより低い反応温度で、塩化水素を酸素によって酸化する塩素の製造等の目的物質を製造できる活性の高い、また反応中にシンタリングの少ない、かつ、調製工程が簡便であり、触媒活性低下の少ない担持酸化ルテニウム触媒の製造方法を提供する。

【解決手段】 ルテニウム化合物を触媒担体に担持後、焼成して得られるものを、ヒドラジン処理して酸化するか、ヒドラジン処理せずに、広域X線吸収微細構造解析（EXAFS）法にて測定した値が特定の条件を充足した時、もしくは担体にルチル結晶形を含有する酸化チタンを用いた該触媒を用いてその触媒を特定の触媒活性試験方法にて測定した値が特定の条件を充足した時に優れた触媒が得られる。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2000-206304
受付番号	50000855680
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成 12 年 7 月 12 日

< 認定情報・付加情報 >

【特許出願人】

【識別番号】

000002093

【住所又は居所】

大阪府大阪市中央区北浜 4 丁目 5 番 33 号

【氏名又は名称】

住友化学工業株式会社

【代理人】

申請人

【識別番号】

100093285

【住所又は居所】

大阪府大阪市中央区北浜 4 丁目 5 番 33 号 住友
化学工業株式会社内

【氏名又は名称】

久保山 隆

【選任した代理人】

【識別番号】

100094477

【住所又は居所】

大阪府大阪市中央区北浜 4 丁目 5 番 33 号 住友
化学工業株式会社内

【氏名又は名称】

神野 直美

【選任した代理人】

【識別番号】

100113000

【住所又は居所】

大阪府大阪市中央区北浜 4 丁目 5 番 33 号 住友化学工
業株式会社内

【氏名又は名称】

中山 亨

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002093]

1. 変更年月日 1990年 8月28日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
氏 名 住友化学工業株式会社